

⑪ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-205357

⑬ Int. Cl.³
C 07 C 179/18
A 01 N 37/16
C 07 C 178/00
C 11 D 7/54

識別記号

府内整理番号
8018-4H
7419-4H
6660-4H

⑭ 公開 昭和59年(1984)11月20日
発明の数 5
審査請求 未請求

(全26頁)

⑬ 過酸素化合物の製造方法

⑭ 特願 昭59-74830

⑭ 出願 昭59(1984)4月13日

優先権主張 ⑬ 1983年4月14日 ⑬ イギリス
(G B) ⑭ 10081
⑬ 1983年10月26日 ⑬ イギリス
(G B) ⑭ 28655

⑭ 発明者 ウィリアム・ロナルド・サンダーソン

イギリス国チエシャー州ウォリントン・グレートサンキー・ロッサルロード23番

⑭ 出願人 インテロツクス・ケミカルズ・リミテッド

イギリス国ロンドン市ダブリュー1アール・オー・ビー・イー・ハノーバースクエア14番地

⑭ 代理人 弁理士 秋沢政光 外1名

明細書の添付(内容に変更なし)

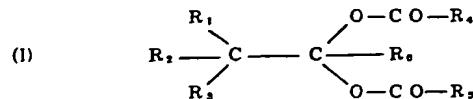
明細書

1. 発明の名称

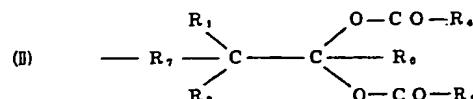
過酸素化合物の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 過酸化水素またはその付加物または過酸化水素を発生する何か他の化合物を一般式(I)



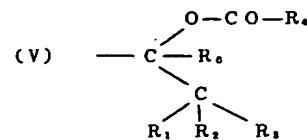
[式中、R₁、R₂及びR₃は各々水素及び低級アルキル基から選択され、そしてR₄は水素、低級アルキル及びアリール基及び式(II)及び(IV)



で表わされる基から選択され、ここでR₂は炭素-炭素結合またはアルキレン2価基を示し、R₄

(1)

及びR₅は各々水素または低級アルキル、またはアリール、アルアルキルもしくはアルカリール基を示し、更にR₃は式(N)-R₆-CO-O-R₇で表わされる基からも選択でき、ここでR₆はアルキレン2価基を示し、そしてR₇はビニルまたはアルキル置換ビニル基または式(V)



で表わされる基を示す]で表わされるペルオキシ酸発生剤と接触させる工程を含むペルオキシ酸の生成方法。

(2) (a) 過酸化水素またはその付加物または過酸化水素を発生する化合物及び(b)特許請求の範囲第(1)項記載の式(I)で表わされるペルオキシ酸発生体を含む組成物。

(3) 式(I)におけるR₁及びR₂は各々水素を示し、そしてR₄及びR₅は各々水素または低級アルキル

(2)

基を示す特許請求の範囲第(1)または(2)項記載の方法または組成物。

(4) R_1 は式(I)または図で表わされる基を示し、式中 R_1 は 1, 2 または 3 個の線状炭素原子を含み、非置換または 1 個以上の C_1 ~ C_4 アルキル基により更に置換されている 2 倍基を示す特許請求の範囲第(1)または(2)項記載の方法または組成物。

(5) R_1 , R_2 及び R_3 は水素を示す特許請求の範囲第(4)項記載の方法または組成物。

(6) R_4 は水素または低級アルキルもしくはフェニルもしくは置換フェニル基を示す特許請求の範囲第(1)~(5)項のいずれか一つの項に記載の方法または組成物。

(7) R_5 は低級アルキルまたはフェニルまたは置換フェニル基である特許請求の範囲第(6)項記載の方法または組成物。

(8) R_6 は 1 個以上の C_1 ~ C_4 アルキル基により置換されてもよい 2 ~ 10 個の線状炭素原子を含有するアルキレン 2 倍基を示す特許請求の範囲第(6)項記載の方法または組成物。

(3)

(14) R_7 及び R_8 の一方は C_1 ~ C_4 線状アルキルまたはシクロアルキル基を示し、そして他方は C_1 ~ C_4 アルキルまたはフェニル基を示す特許請求の範囲第(1)項記載の方法または組成物。

(15) R_7 及び R_8 の一方は非置換または基中に C_1 ~ C_4 原子を与えるようアルキル置換されたシクロヘキシル、ベンチル、ヘキシルまたはヘプチル基から選択される特許請求の範囲第(14)項記載の方法または組成物。

(16) ベルオキシ酸発生剤はエチリデンシクロヘキサンカルボキシレートアセテート、エチリデンヘプタノエートアセテート、エチリデンオクタノエートアセテート及びエチリデン 2-エチルヘキサンオエートアセテートから選択される特許請求の範囲第(15)項記載の方法または組成物。

(17) ベルオキシ酸発生剤及び過酸化水素またはその発生剤は 2 : 1 から 1 : 2 の当量モル比で接触される特許請求の範囲第(1)~(16)項のいずれか一つの項に記載の方法または組成物。

(18) 過酸化水素、ベルオキシ酸発生剤及び乳化

(5)

(9) R_9 は C_1 ~ C_4 ポリメチレン 2 倍基を示す特許請求の範囲第(8)項記載の方法または組成物。

(10) R_9 はメチルまたはフェニル基である特許請求の範囲第(1)~(9)項のいずれか一つの項に記載の方法または組成物。

(11) ベルオキシ酸発生剤は 1, 1, 4-トリアセトキシブト-3-エン、1, 1, 4, 4-テトラアセトキシブタン、1, 1, 5-トリアセトキシペント-4-エン及び 1, 1, 5, 5-テトラアセトキシベンタンから選択される特許請求の範囲第(10)項記載の方法または組成物。

(12) ベルオキシ酸発生剤はエチリデンジアセテート、エチリデンジベンゾエート、エチリデンベンゾエートアセテート及びこれら 3 種に對応するイソプロピリデンエステルから選択される特許請求の範囲第(3)項記載の方法または組成物。

(13) ベルオキシ酸発生剤はエチリデンジベトジアセテート及びエチリデンアセレートジアセテートから選択される特許請求の範囲第(10)項記載の方法または組成物。

(4)

する他の乳化剤からなる水性酸性エマルジョンの形態をした特許請求の範囲第(2)~(17)項のいずれか一つの項に記載の組成物。

(19) 水性相は 2 ~ 5 の pH を有する特許請求の範囲第(18)項記載の組成物。

(20) ベルオキシ酸発生剤及び過酸化水素は 1 : 1 ないし 2 : 3 の当量比で存在する特許請求の範囲第(18)または(19)項記載の組成物。

(21) その中の過酸化水素の濃度はその 1 ~ 20 重量%である特許請求の範囲第(18)、(19)または(20)項記載の組成物。

(22) その中の過酸化水素の濃度はその 4 ~ 8 重量%である特許請求の範囲第(21)項記載の組成物。

(23) その中のベルオキシ酸発生剤の割合がその 1 ~ 3.5 重量%である特許請求の範囲第(18)~(22)項のいずれか一つの項に記載の組成物。

(24) 乳化剤の使用量はベルオキシ酸発生剤の 1.0 ~ 7.0 重量%である特許請求の範囲第(23)項に記載の組成物。

(25) エマルジョンの重量に対して 3 ~ 20 % の

(6)

過酸化水素 30～85% の水及び 10～30% のペルオキシ酸発生剤を、及びペルオキシ酸発生剤の重量に対して 10～70% の乳化剤を含む特許請求の範囲第(15)～(21) 項のいずれか一つの項に記載の組成物。

(26) 少なくとも活性剤の重量で水溶性乳化剤を含有する特許請求の範囲第(23)項記載の組成物。

(27) 活性剤の割合は 1～15 重量/重量% であり、そして乳化剤の割合は 5～30% の範囲から選択される特許請求の範囲第(26)項記載の組成物。

(28) エマルジョンが目視的に滑潤であるために充分な乳化剤を含有する特許請求の範囲第(18)～(27) 項のいずれか一つの項に記載の組成物。

(29) 乳化剤は水溶性アルコールエトキシレート、アルキルエノールエトキシレート、アルコールスルフエート、線状アルキルベンゼンジンスルホネート及び/またはスルホスルクシネートのアルキルエステルから選択される特許請求の範囲第(18)～(28) 項のいずれか一つの項に記載の組成物。

(30) 2:1 以下の対乳化剤重合比で C₁～C₆ 炭

(7)

ロビオネット誘導体及びエテレンクリコール、ジエテレンクリコールもしくはブロビレンクリコールのモノプロピルもしくはモノブチルエーテルまたはそれら 2 種以上の混合物から選択される特許請求の範囲第(32)項記載の方法または組成物。

(34) 溶媒はその重量の 2 倍以下のアニオン性またはノニオン性界面活性剤を含有する特許請求の範囲第(32)または(33)項記載の方法または組成物。

(35) 少なくとも 5.5 重量/重量% の溶媒/界面活性剤、及び 3.5 重量/重量% 以下の活性剤及び 4.0 重量/重量% 以下の過酸化水素水溶液を含む特許請求の範囲第(32)、(33)または(34)項記載の方法または組成物。

(36) 過酸化水素水溶液成分に対する過酸化水素の濃度は 1.0～3.0 重量/重量% である特許請求の範囲第(17)項記載の方法または組成物。

(37) 過酸化水素水溶液、活性剤及び溶媒/界面活性剤各々について三角座標グラフ用紙にプロットしたとき 30, 15, 55; 20, 25, 55; 10, 20, 70; 10, 10, 80; 及び 30, 10, 60 の 5

(9)

素組を有する脂肪族アルコールを含有する特許請求の範囲第(18)～(29) 項のいずれか一つの項に記載の組成物。

(31) 過酸化水素水溶液、活性剤及び乳化剤各々について三角座標グラフ用紙にプロットしたとき、65, 10, 25; 45, 30, 25; 25, 15, 60; 及び 30, 10, 60 の頂点座標を有する四辺形内にある特許請求の範囲第(18)～(30) 項のいずれか一つの項に記載の化合物。

(32) 組成物が酸性過酸化水素水溶液及びペルオキシ酸発生剤をグリコール、またはグリセロールまたは短鎖グリコールのオリゴマーまたは短鎖脂肪族エーテルもしくはエステル誘導体からなり、125～450 の分子量を有する溶媒中に溶解した溶液の形態をしている特許請求の範囲第(1)～(17) 項のいずれか一つの項に記載の組成物またはそれを用いる方法。

(33) 溶媒は平均分子量 200～400 のポリエチレンクリコール、ジもしくはトリエチレンクリコール及びそれらのモノアセテートもしくはモノブ

(8)

点により面限された五角形面積内である特許請求の範囲第(32)～(36) 項のいずれか一つの項に記載の方法または組成物。

(38) 特許請求の範囲(1)～(16) 項のいずれか一つの項に記載したペルオキシ酸発生剤を溶解し、かつ過酸化水素発生性過酸塩を懸濁させた少なくとも 1 種の界面活性剤を含有する実質的に非水性液体成分及び所望ならば洗剤ビルダー及び/または 1 種以上の洗剤助剤を含む洗浄用組成物。

(39) 液体成分の 5～9.5 重量/重量% は液体アルコール、ポリオール、ポリグリコール、アミノアルコール、ヒドロキシル基のエステルもしくはエーテル誘導体、またはアミン、またはアミノアルコールの N-アシルもしくは N-アルキル誘導体から選択された溶媒からなる特許請求の範囲第(38)項記載の組成物。

(40) 液体成分は少なくとも 1 種のノニオン性界面活性剤及び少なくとも 1 種のアニオン性界面活性剤を含有する特許請求の範囲第(38)または(39)項記載の組成物。

(10)

(41) 過酸塩はペルオキシホウ酸ナトリウム一水和物である特許請求の範囲第(38)～(40)項のいずれか一つの項に記載の組成物。

(42) 5～30重音部の活性化剤、5～20重音部の過酸塩、0～30重音部のビルダー及び0～10重音部の助剤を含有し、固体分が組成物の5～15重量%を占め、残部を溶媒／界面活性剤混合物が占める特許請求の範囲第(38)～(41)項のいずれか一つの項に記載の組成物。

(43) 物品または表面を、特許請求の範囲第(2)～(42)項のいずれか一つの項に記載の組成物と、もし必要ならば界面活性剤含有組成物と共に接触させることを含む物品または表面の洗浄方法。

(44) pH 7.5～10で行なわれる特許請求の範囲第(43)項記載の方法。

(45) 特許請求の範囲第(2)～(43)項のいずれか一つの項に記載の組成物を媒体と接触させることを含む媒体の消毒方法。

(46) pH 3～9で行なわれる特許請求の範囲第(45)項記載の方法。

(11)

ため過酸素化合物含有添加剤が広く入手できる。過酸素塩は80℃を越す温度でより効果的に機能するが、最近はそれら自体またはそれらの仕上げ剤もしくは染料が高温洗浄温度に暴露されると悪影響を受けることがある合成繊維を衣料及び家庭用織物製品に使用する傾向があり、そのためより低温、例えば周囲温度から60℃の範囲での洗浄に増え興味が示されてきた。更に興味は1970年中途からのエネルギーコストの実質的な増加により一層強められた。過酸素化合物がこのような低温において効果的であるためには、これが上述した過酸塩より活性であり、従つて、より活性な過酸素化合物またはそれらを活性化するため過酸塩に添加できる化合物、すなわち活性剤のいずれかを見い出すため多くの機関によつて相当な研究努力が払われた。しかし、いずれの方法もそれら自体の欠点があつた。活性剤の使用は貯蔵または輸送中にそれらが過酸塩から分離し、従つて洗浄性能が一貫性に欠けることにより困まれることがあり、洗浄実施中両者が同時に溶解されなければ

(13)

(47) 本明細書中に記載した任意の新規な特徴または特徴の任意の新規な組合せを用いた、ペルオキシ酸種を生成するためのまたはそれを漂白または消毒に使用するための各々特許請求の範囲第(1)または(2)項記載の方法または組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は過酸素化合物に關し、より詳しくは活性剤からの有機ペルオキシ酸の生成に、更にこのような活性剤を含有する組成物及びこのような活性剤の使用及び特に洗浄、漂白または消毒のためのこれらを含有する組成物に關する。

長年に亘り欧州市場向けの多くの洗浄または消毒用組成物は酸化剤として作用する過酸素化合物、漂白剤及び少なくともある程度の消毒剤を含有するのが普通であつた。特に、洗浄または漂白用組成物の場合、過酸素化合物は典型的には水溶液中で過酸化水素を発生するペルオキシホウ酸ナトリウム四水和物またはペルオキシ炭酸ナトリウムのような粒状アルカリ金属過酸塩であつた。同様に、米国では、他の洗浄用組成物と組合せて使用する

(12)

ならないことはほとんどの洗濯機において得られる限定された洗浄時間中に活性系の発現を不完全なものにしてしまうことがあります。かつ多くのものが洗浄用組成物中の各種の他の成分と破壊的に相互作用することがある。一方、より活性な過酸素化合物は問題がないわけではない。第一に、それらの多くは単独で貯蔵したときでさえ、比較的不安定であり、そしてこの不安定性は洗浄組成物の残りのものと配合することにより増加され、このような化合物の多くはいさか扱いにくく、熱衝撃、衝撃、または他の妨害に対して敏感になる。現在する活性系に関する問題を考慮すると、性質の有利な組合せを有する代替的を見つけることが依然必要である。

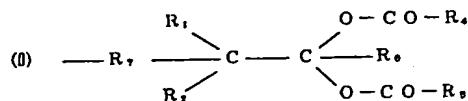
活性剤を見い出す初期の頃ある程度の関心を集めた一群の化合物はカルボン酸エステルである。これらのうち最も初期のものの一つは英國特許第836988号及び対応する米国特許第2955905号であり、これは任意試験にて1.5%の予定値より高い力値を与えるエステルの使用を提案してい

(14)
—686—

る。驚くべきことに、本発明者は本明細書中に記載した特定のエステルは上記試験に不合格であり、凡々にして合格値の半分未満の力値を与えるが効果的な活性剤として作用でき、従つて、このことはこの試験が無差別に適用できるのではなく、この試験を有効にするために明細書中には与えられていない追加の情報を必要としていることを示していることを見出した。この試験に加え、明細書はエステルが非置換低級脂肪族アルデヒドのようを容易に酸化されうる加水分解生成物を生成してはならないと開示している。上記の指示に従つて、明細書は使用できる7種の都々な名称の下位概念群のエステルを挙げており、各々に包含される例を挙げているが、勿論これらの例は非置換低級脂肪族アルデヒドを生成するかもしれないエステルについて何も言及していない。これら7種の下位概念群の化合物の一つ、下位概念群(e)は過度に重視されてはいない下位概念群であり、例えばアルデヒドのアシル化により得られるような同一炭素に結合した2個のエステル基を含有している化合

(15)

[式中、R₁、R₂及びR₃は各々水素及び低級アルキル基から選択され、そしてR₄は水素、低級アルキル及びアリール基及び式(I)及び式(II)

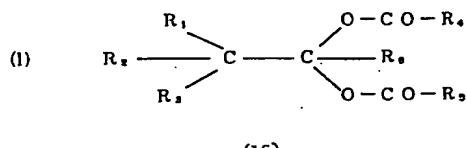


で表わされる基から選択され、ここでR₁は炭素一炭素結合またはアルキレン2価基を示し、R₂及びR₃は各々水素または低級アルキル、またはアリール、アルアルキルもしくはアルカリール基を示し、更にR₄は式(N) -R₅-CO-O-R₆で表わされる基からも選択でき、ここでR₅はアルキレン2価基を示し、そしてR₆はビニルまたはアルキレン置換ビニル基または式(V)

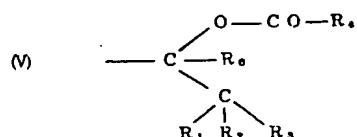
(17)

物からなり、ベンズアルデヒドジアセテート及びグリコール性アルデヒドトリアセテートを初め5種の例が与えられている。本発明者は自己の活性剤に関する研究の過程で上述の化合物を試験し、これらが最初は固体生成物であるが、開閉空気暴露すると急速に液体を発生して固体の液化が起きてしまい、このことは化合物が特に貯蔵不安定であるかまたは好ましくない貯蔵特性を示すことを示していることを見出した。従つて、上記の特許明細書は非置換低級脂肪族アルデヒドから誘導されうるもののが使用を思いとどませる以外は、各種エステル化合物の実用的価値その他に関して何ら明確な指針を与えていない。

本発明の一観点によれば、過酸化水素またはその付加物または過酸化水素を発生する何か他の化合物を一般式(I)



(16)



で表わされる基を示す)で表わされるペルオキシ酸発生剤と接触させる工程を含むペルオキシ酸類の生成方法が提供される。

このように2種の上記の試薬を接触させることにより、式R₄CO₃HまたはR₄CO₃Hで表わされるペルオキシ酸が容易に得られることが見出された。過酸化水素より活性なこれらペルオキシ酸類は特に漂白、酸化あるいは消毒/衛生に有用である。

本発明の第二の観点によれば、(a)過酸化水素またはその付加物または過酸化水素を発生する化合物及び(b)上記した一般式(I)で表わされるペルオキシ酸発生剤を含む組成物が提供される。特定な実施態様によれば、組成物は使用時点で生成され、また他の実施態様によれば、組成物は貯蔵可能な

(18)

固体または液体として形成される。

ベルオキシ酸発生剤において、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、 R_1 が追加の基から選択される場合を除き、互いに同一であつてあるいは異なる場合を除いてもよく、そして同様に、 R_4 及び R_5 は一方が追加の基から選択される場合を除き互いに同一であつてもよく、あるいは異なる場合を除いてもよい。普通 R_1 、 R_2 及び R_3 のうち少なくとも1個は水素である。多くの留ましい態様において、 R_1 、 R_2 及び R_3 は各々水素を示し、 R_4 は水素またはメチルもしくはエチルを示し、そして R_5 及び R_6 は低級アルキル、特に $C_1 - C_3$ 及びアリール、特にフェニル及び低級アルキル置換フェニルから選択される。換言すれば、 R_4 及び R_5 の一方は、ある留ましい態様において、 $C_1 - C_3$ アルキルからなり、そして他方は $C_1 - C_{10}$ アルキルまたはアリール基、例えば上記のフェニル及び置換フェニル基及びエチルもしくはメチル基で置換されていてもよい。 C_1 、 C_2 、 C_3 長鎖アルキル基を示す。 R_6 が R_5 と異なる場合、2種の異なるベルオキシ酸が生成される。かくして、有利に

(19)

の、特に1、2または3個の環状炭素原子を含有する。好適には、基 R_1 及び R_2 は上述したように選択されうる。従つて、非常に留ましいベルオキシ酸発生剤には1, 1, 4, 4-テトラアセトキシブタン及び1, 1, 5, 5-テトラアセトキシベンタン並びに1, 1, 4-トリアセトキシブト-3-エン及び1, 1, 5-トリアセトキシベント-4-エンが含まれる。また、 R_4 及び R_5 の少なくとも一方が二塩基性脂肪族エステル基を示す他の態様において、 R_6 は通常2~10個の環状炭素原子を含み、すなわち、非分枝2価基の点からスクシネート、グルタレート、アジベート、スペレート、アセレート及びドデカンジオエートをそして分枝2価基の点からトリメチルアジベートを包含する。もし存在する場合、 R_6 のアルキル置換基は通常にして $C_1 - C_6$ である。このような二官能性エステル中のgemエステルから離れたエステル基部はエノールエステル結合の一部を、特にフェノール基と共に形成するのが特に留ましい。あるいは、離れた基がエステル化されておらず、遊離カルボ

(21)

は、このようなgemジエステルは同時に2種の異なるタイプのベルオキシ酸を生成でき、従つて、例えば親水性及び疏水性活性剤の混合物のよう活性剤混合物の配合に伴なう問題もなくより広い範囲の汚れに対応できるという利点を有する。特に留ましいベルオキシ酸発生剤にはエチリデンジアセテート、エチリデンジベンゾエート及びエチリデンアセテートベンゾエート並びに対応するイソプロピリデンエステルが含まれる。他の発生剤にはエステル基の一方がアセテートまたはプロピオネートであり、そしてエステル基の他方がシクロヘキサンカルボキシレート、ヘキサノエート、ヘプタノエート、オクタノエート、2-エチルヘキサノエートまたは3, 5, 5-トリメチルヘキサノエートであるエチリデンまたはイソプロピリデンgemジエステルが含まれる。

R_1 が式(1)または(4)で表わされる基である他の留ましい態様において、2価基はgemジエステルであるいはエノールエステルで終わる。このような化合物において、 R_2 は通常にして8個以下

(20)

ン酸として残存できるようにすることもできる。有利には上述したベルオキシ酸発生剤の多くは周囲温度やその付近で液体である。このことは、例えば、これらが例えば清浄化、洗浄または漂白に使用中容易に水性媒体中に分散できるため、ベルオキシ酸の浸出の局在化の可能性を最小に抑制し、かつ固体ベルオキシ酸発生剤を使用しなければならない場合粉末により起きる剥離等の問題を避けることができるることを意味する。

更に、gemジエステルがアルファーオメガジアルデヒドから誘導されている場合、ジアルデヒドの予備生成の一方法は分子の一端がビニルエステル基で他端がアルデヒド基で終っているある物質を与えることができる事が理解されよう。なお、このような方法から得られるビニルエステル及びgemジエステル含有生成物は本発明の範囲に包含されることをここで明確にする。

今までに周囲温度で液体であり、かつベルオキシ酸発生剤として作用できる各種の化合物が提案されてきたことが理解されよう。このような化合

(22)

物の一例が酢酸ビニルである。残念ながら、酢酸ビニルは極々な昔むべき特徴を有するが、広汎な使用に対するその利用可能性はそのいささか低い引火点により明まれ、やはりその結果それを実質的な割合で含有する液体組成物の引火点も下げている。有利には、このような化合物と比較して、本発明によるペルオキシ酸発生剤はペルオキシ酸発生剤に実質的に匹敵する活性を有し、しかも実質的により高い引火点を有する。このことは本発明化合物及びそれらを実質的割合で含有する液体組成物は従つて貯蔵も輸送もより安全であることを意味する。しかも、本発明化合物はまた容易な生分解性、低い毒性及び窒素及び構の不存在という利点を保持している。

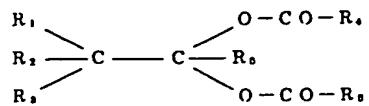
本発明によるエステルは本明細書中以下に記載する一般経路のいずれかを用いて製造でき、方法の選択は成分部分の官能性に応じて行なわれる。第一の方法は下記の式

(23)

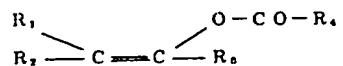
理解されよう。

強酸、例えば、反応媒体中に可溶の強有機酸、例えばメタニスルホン酸またはバラトルエンスルホン酸、及び/または強無機酸、例えば硫酸または過塩素酸の存在下で、反応は最もしくは少なくとも40℃、好ましくは少なくとも60℃そして好例には100℃以下の温度で行なわれる。100℃未満の沸点を有する反応混合物の場合、煮沸温度ないしその±5℃の温度を用いるのが反応にして最も好便である。

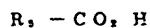
液体出発物質が酢酸ビニルの場合、混合物は約80℃で煮沸するが、当然、他のエノールエステルの場合、煮沸温度は変化する。100℃を越す温度がある種のエノールエステルの場合使用されうるが、直合の危れが高くなる。反応は通常、エノールエステルの実質的割合で転換してgem-ジエステル、あるいは場合によりジエステル混合物を形成してしまうまで数時間行なわれる。これは例え試料中のカルボン酸の残留濃度を定期的に測定することにより決定できる。少なくとも1% (25)



(式中、R₁、R₂及びR₃は全て一官能性であり、そのうち少なくとも1個は水素を示し、実用上好ましくは3個全てがそうであり、R₄は水素またはアルカリを示し、そしてR₅またはR₆は一または二官能性基を示す)で表わされるgem-ジエステルの製造に容易に適用できる。最も広範に表現すると、方法1は式



で表わされるエノールエステルを式



で表わされるカルボン酸と触媒の存在下で反応させることを含む。更に、各端がエノールエステルまたはカルボン酸で終っている化合物は上記した一官能性化合物となるよう置換することができ、反応体のモル比はそれに応じて調整されることが

(24)

時間、反応にして少なくとも3時間、典型的には12時間以内、そして反応にして4~8時間の反応時間を使用するのが普通である。

硫酸触媒が通常分離してくるので、その後、実用上必須ではないが、反応混合物を周間温度またはその付近まで冷却した後、反応混合物を水及び/または酢酸ナトリウムまたは炭酸水素ナトリウム等の緩和なアルカリ性水溶液で洗浄し、水及び有機相を分離することによつてこの分離が達成される。

反応混合物を更に精製するのが好ましく、これは40~2500Paの減圧下で蒸留することにより、かつ/またはいかなる低沸点性出発物質も不純物もストリッピングしてしまうことにより達成できる。

関連する別の経路は同一の出発物質を用いているが、触媒として酸を含有または生成する酢酸水銀(II)またはバラジウム(II)系を用いる。このような経路においては、反応温度は通常周間温度より高く、しかし煮沸温度より低く、特に40~70℃

(26)

であり、通常3時間を超え、特に5~8時間の反応時間である。その後、そして特に反応混合物を恒温周囲温度まで冷却した後、触媒は金属性イオン封鎖剤、典型的にはエチレンジアミン四酢酸または関連アミノ化合物、の水溶液で洗浄することにより除去できる。その後、反応混合物の分離及び精製は前掲経路に従うことができる。

この技術は特にエステル基が異なる場合のベルオキシ酸発生剤の生成に良好に用いられることが理解されよう。このような化合物は特別の利点を有することができ、例えば、安息香酸及び酢酸ビニル間の反応により容易に得られるエチレンベンゾエートアセテートは著しく臭いが少なく、従つて特に貯蔵中エノールエステルによりかつそれから発生した酢酸により而々にして実質的に難になりうる家庭内及び工業的両ユーザーに対して、受けがよくなる。

第二の一般的方法において、一般式

(27)

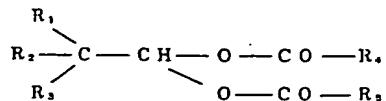
エステルが生成されたとき停止できる。反応時間は通常3時間であり、多くの場合、4~6時間であるが、100℃付近の温度では多少より長い時間が好ましい。

反応を停止した後、混合物は好ましくは100℃より低温で水洗することにより水溶性カルボン酸塩を除去し、好ましくは例えば無水酢酸の添加により乾燥させる。その後、より純粋な生成物は、未反応アルデヒド及びカルボン酸をストリッピングし、更に分別蒸留することにより得られる。

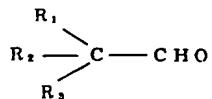
実際は、而々にしてジアルデヒド基の各々でgemジエステルが生成されているもの及びアルデヒド基の一つからgemジエステルが生成されかつ他のアルデヒドからエノールエステルが生成されているものの混合物が得られる。

本発明によるベルオキシ酸発生方法を実施するための第二の必須成分は過酸化水素または使用中過酸化水素を生成できる化合物である。このような化合物には過酸化水素の各種の無機または有機化合物との付加物があり、このうち最も広く使用

(29)



で表わされる化合物及び一端がエノールエステルでそして他端がgemジエステルで、あるいは両端がgemジエステルで終つて対応する化合物が得られる。この方法では、式



で表わされるアルデヒドまたは対応するジアルデヒドを、好ましくは脱水の形、式 $R_4-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-R_4$ または $R_5-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-R_5$ で表わされる無水物と、またはこの2種の無水物 $R_4\text{COOCOR}_4$ 及び $R_5\text{COOCOR}_5$ の混合物とカルボン酸、特に酢酸、アルカリもしくは可溶性アルカリ土類金属塩の存在下、80℃より高い、好ましくは100℃より高い温度で、好便には反応混合物の過酸化度ないしその付近で反応させる。混合物は例えば間歇的サンプリングにより監視でき、所定のgemジ

(28)

される付加物は炭酸ナトリウム過酸化水素化物であり、これは而々にしてベルオキシ酸ナトリウムと呼ばれる。他の付加物には磷酸ナトリウム過酸化水素化物、過酸化水素を混合硫酸ナトリウム及び塩化ナトリウムまたは硫酸ナトリウムと塩化カリウムに添加することにより得られた過酸塩(persalt)，過酸化水素のセオライトとの付加物、あるいは過酸化水素化物が含まれる。特に重要な他の過酸化水素発生性化合物にはベルオキシホウ酸ナトリウム(sodium perborate)が含まれ、而々にしてこれは四水和物または一水和物の形態をしているが、三水和物としても使用可能である。これらの化合物はそのまままたは他の成分、例えば界面活性剤、金属性イオン封鎖剤、ビルダー、pH調整剤、緩衝剤、安定剤、加工添加剤または洗浄用組成物、清浄用組成物、消毒用組成物もしくは漂白用添加物の任意の他の公知成分と混合して導入できる。

過酸化水素または過酸塩のベルオキシ酸発生剤との早すぎる相互作用を避けるため、2種の成分

(30)

は使用点に別個に導入することができるが、またあるいは基質中に吸着させてもよいし、または液体処方中に配合してもよい。

GB-A-836988 中の下位概念群(e)の特定されたジエステルを含有する関連した処方と比較して著しく高められた貯蔵安定性を示す液体処方が、本発明の *gem*ジエステルペルオキシ酸発生剤を酸性水性エマルジョン中に乳化する量の乳化剤、好ましくは無理なくマッチ(適合)する乳化剤と共に配合することにより得られる。「マッチする」という語は乳化剤または乳化剤の組合せが活性剤のHLB値と実質的に同一のHLB値を有することを意味する。乳化剤及びペルオキシ酸発生剤のHLB値がより緊密にマッチすればする程液体系がマイクロエマルジョンの形態で比較的高い濃度の発生剤を含有できる傾向が大きくなる。しかしながら、必然の結果として、乳化剤対発生剤の比が増加するにつれ、本明細書中いずれ明らかにされるように、HLB値のマッチングの程度が緩和されうる。

(31)

EDTMP)を含有する市販の過酸化水素溶液を脱イオン水で希釈することにより得られ、かつ圧々にして乳化時に活性剤からの有機酸の少割合のものが水性相中に移行しうる。組成物のpHは容易に監視でき、必要ならば適当な酸または塩基を導入することにより好ましい範囲に調整することができる。水性相は更に少許の増粘剤、例えば組成物の約0.5重量%のキサンテンガムを含有でき、正確な量は所望の粘度を得るために製造業者が適宜変化せうる。

組成物中の活性剤の濃度は通常1~3.5重量%の範囲から選択され、普通少なくとも3重量%であり多くの態様において1.0~3.0重量%である。多くの有用な組成物は3~1.0重量/重量%の範囲の活性剤を含有している。勿論、過酸化水素に対して同様なモル比を達成するためにはより低分子量の活性剤よりいささか高い濃度でより高分子量の活性剤を存在させる傾向があることが理解されよう。かくして、1.00以下の当量分子量を有する活性剤のいくつかの態様において、活性剤

(33)

本明細書中に記載したエマルジョンにおいて、過酸化水素の濃度は組成物の重畳に対して、通常少なくとも1%、望ましくは少なくとも3%、そして好ましくは2.0%以下でありそして非常に圧々にして1.0%以下である。本発明組成物の多くにおいて、過酸化水素の濃度は組成物の4~8重量%の範囲である。水性相の残部は水からなり、これは実際組成物重畳の3.0~8.5%の範囲であることが多い。水性相中の過酸化水素の濃度が相中3.5重量/重畳%以下であり、かつ圧々にしてこの基準で1.0~3.5重量/重畳%であるのが好ましく、またこのような濃度が組成物に対する1.0重量/重畳%未満の純ペルオキシド濃度に対応することが理解さよう。

水性相はまた酸性pH、好ましくはpH2~pH5、特にpH2~pH3.5を生じるのに充分な水溶性の酸を含有する。このようなpHは圧々にして、エマルジョンの水性相中に実際には少許の酸性安定剤、例えばピロ磷酸及び/または1種以上の磷酸(特にアミノメチレン磷酸、例えばDTPMP及び

(32)

の割合は好ましくは1.0~2.0重量%であり、1.00を越し1.30以下の当量分子量を有する活性剤の場合、対応する割合は好ましくは1.5~2.5%であり、そして1.30を越える分子量を有する活性化剤の場合、対応する割合は好ましくは2.0~3.0重量%である。

使用できる乳化剤の量は広い範囲で見出される。乳化剤の使用量を評価する一つの好便な方法はこれを存在する活性剤の量と関連されることである。当然、処方中の程度活性剤及び乳化剤がマッチしているか考慮する必要もあり、これらが適切にマッチしている場合にのみ、低い相対量の乳化剤を使用する。この前提条件をもとに、通常乳化剤の使用量は活性剤に対して少なくとも5重量%であり、実際多くの望ましい組成物の場合、適切にマッチした乳化剤/活性剤系に対して1.0%程度であり、そして活性剤に対して1.00重量/重量%未満の乳化剤を用いて優れた乳化剤を達成することができる。しかし、約5.0%以下の乳化剤を使用したときは、これがマイクロエマルジョンを形

(34)

成する傾向がある。当然、100%を越える乳化剤も所望ならば使用してもよいが、マンチした系の場合、これは厄々にして、例えば洗浄性能を改善する目的で、本発明のいくつかの非エマルジョン観点において正当化されることが見出されるであろう。しかしながら、それ程マンチしていない系においては、100重量/重量%を越す乳化剤を用いるのがエマルジョン安定性にとって有益であろう。通常、エマルジョン中の乳化剤の全重量割合は60重量/重量%以下である。

活性剤/乳化剤に関するHLB値のマッチングが多量の乳化剤を用いる本発明の開示の内容とどの程度関連させうるかは、乳化剤対活性剤の重量比が一般に少なくとも4:1であり、場合により2:1から4:1であり、かつ1~10重量/重量%の活性剤濃度範囲であることを前提にして、水溶性アニオニ性乳化剤、例えばアルキルベンゼンスルホネート、アルコールスルフェートまたはスルホスクシネートから清澄なエマルジョンが生成できるという事実から測りうる。これらの値よ

(35)

ルスルフェート及び/またはスルホスクシネートと1種以上の水溶性アルキルフェノール及び/またはエトキシ化脂肪アルコールもしくは既、アルカノールアミンまたは他のエトキシ化ノニオニ性乳化剤の混合物が使用できる。混合物の比は広い範囲から選択でき、アニオニ性対ノニオニ性乳化剤の比は通常10:1から1:10の範囲である。3:1ないし1:3の好ましい範囲においてかつ、そうすることにより組成物が厳密にマクロエマルジョンであるよりむしろ清澄である領域を拡大することが厄々にして可能である。多くの場合、2種のタイプの乳化剤間のこのような協働が乳化剤系2~3重量部当り1部の活性剤を含有する清澄な組成物を生成することを可能にする。優れた一例は2:1から1:2の比のノニルフェノールエトキシレート及びスルホスクシネートを含む。

乳化剤の一部、主要部分または全量は厄々にして予め活性化剤と混合され、その後、過酸化水素水溶液中に分散されるが、このような量は多くの

(37)

り低いが少なくとも1:1である乳化剤対活性剤の比において、エマルジョンは主としてマクロエマルジョンであるが、これは2相のみからなる。すなわち容易に3相系に分離しないことが分るであろう。

好適な乳化剤のリストが欧州特許明細書第92932A号 第10及び11頁に記載されている。同様な特性または予想できる差異を有する特性を有する掲載された乳化剤の1種以上に非常に似た他の乳化剤があることが理解されよう。例えば、PEG400モノステアレートはリスト中のPEG400モノラウレート乳化剤より約1.4単位低いHLB値を有し、POE(20)セシルアルコール(エーテル)は対応するPOE(10)セシルアルコール(エーテル)より2.8高いHLB値を有する。不飽和乳化剤を不飽和活性剤とマンチさせるのが厄々にして望ましく、またその逆もしかりである。

更に、乳化剤-混合物、例えば1種以上のアルキルベンゼンスルホネート及び/またはアルコ

(36)

場合、活性化剤重量の100~50%を占める。しかしながら、乳化剤の組合せのあるものにとつては水性相中に予めまたは後で混合することが可能であり、特にアニオニ性乳化剤について、このような場合、活性化剤に対して50重量%以下の、典型的には少なくとも5重量%のこのような乳化剤をこのように水性相に添加できる。有利には、ある態様において、例えばアニオニ性乳化剤並びにノニオニ性乳化剤を用い、かつ活性剤の少なくとも約半量の乳化剤を使用することにより、透明なエマルジョンを得ることができることが見出された。アニオニ性乳化剤の全量または一部は既して処方者の一存によりいずれかの相に添加されうる。

また、特にアニオニ性乳化剤と共に働くため、厄々にして2:1以下のそれに對する重量比でC₆~C₈鎖長を有する中庸重量脂肪族アルコールを使用できる。

上記の成分に加え、組成物はまた1種以上の染料または香料、好ましくは過酸化化合物の攻撃に

(38)

対してはつきりした抵抗を有するものを通常0.5重量%未満の量で含有できる。組成物は吸収剤質の漂白に使用できるため、専門に光学的増白剤を添加するのも有利である。このことは通常2重量%以下の場合で、通常にして0.5~1%で使用されるであろうが、やはり過酸化水素による攻撃に対して抵抗がなければならぬ。

乳化剤対活性剤の高い比を用いる場合、通常の倍の基本洗浄用組成物と組合せて使用したとき、ノニオン性対アニオン性界面活性剤のそれら自体のバランスを確立し從つて乳化剤対活性剤の比較的低い比を用いた場合起こりうる界面活性剤に敏感な汚れの洗浄を損う恐れを最小に抑えることができる漂白活性剤組成物を得ることができる。

更に、別の方は本明細書に記載したタイプの組成物の使用により易化されることが理解されよう。この後者の方法において、漂白活性剤組成物は選択した洗浄用組成物と組合せて使用するのに適合させることができ、從つて漂白の有益さが界面活性剤に敏感な汚れの洗浄を著しく干渉すること

(39)

性剤、乳化剤、過酸化水素及び水を用い、下記の一連の工程により製造できる。

1. 70℃以下の場合で活性剤を少なくとも主重筋部の乳化剤と混合することにより、両成分を緊密に接触させることにより有機相を生成する工程。
2. 別個に、通常50℃未満の温度で、そして好みしくは10~25℃で過酸化水素及びもしあれば液部が乳化剤の水溶液を、特に後者がアニオン性ならばエマルジョン中にその所望量を与えるのに充分な過酸化水素濃度で調製し、但し、該濃度は通常にして水性相の5~25重量%の範囲で選択される工程。
3. 乳化剤及び活性剤を含む有機相へ適切な重量比で過酸化水素水溶液を導入し、次いでまたは同時に得られた混合物を有機相を分散させるのに充分な剪断力に、2相混合により得られた自然温度でかける工程。

例えはその中に活性剤を保持することによりみられるよう特に良好な貯蔵安定性を示す別の液体処方において、活性剤及び過酸化水素水溶液は

(41)

となくその洗浄用組成物の性能を増大する。これは漂白用組成物の乳化剤系を洗浄用組成物中の界面活性剤にマッチさせ、そして高い濃度の乳化剤を使用してその中にそれに対応して比較的低い比の選択した活性剤を導入することにより達成できる。

通常、水性相はエマルジョンの少なくとも25%を、そして有機相は75%未満を占める。本明細書に記載した多くのエマルジョンにおいて、過酸化水素水溶液は組成物の40~95重量%を占め、そしてそれと呼応して有機相、主に活性剤及び乳化剤は60~5重量%の残部を占める。組成物は好便には過酸化水素、活性剤及び乳化剤各々について貢献百分率として三角座標グラフ用紙を用いてプロットできる。特定の好みしい組成物は座標90, 3, 7; 50, 35, 15; 25, 15, 60及び37, 3, 60により画限された四辺形中にある。多くのこのようないいえマルジョンは座標60, 10, 25; 45, 30, 25; 25, 15, 60及び30, 10, 60を有する四辺形により限定できる。

本発明の水性エマルジョンは上述した割合で活
(40)

共に水性及び油性液体いずれにも混合しうる有機溶媒中に溶解される。このような液体は通常短鎖グリコールのオリゴマーまたはそれらもしくはグリコールの部分的短鎖脂肪族エーテルもしくはエステル誘導体またはグリセロールである。このような溶媒の分子量は通常125から約450の範囲である。非置換グリコールオリゴマー、特にエチレンまたはプロピレングリコールのものは各々10または7以下の単位を含み、エーテルまたはエステル誘導体の場合は2~5単位である。短鎖エステルまたはエーテルは通常C₁~C₆である。例として200~400の平均分子量を有するポリエチレングリコール、ジ-もしくはトリ-プロピレングリコール、及びエチレングリコール、プロピレングリコールもしくはジエチレングリコールのモノアセテートもしくはモノブロピオネット誘導体またはモノプロピルもしくはモノブチルエーテルが挙げられる。2種以上のこれらの溶媒の混合物は互いに任意の重量割合で使用できる。溶媒はまた所望ならば1種以上のアニオン性及び/又

(42)

たはノニオン性界面活性剤（これについては洗浄用組成物に組合せて後で言及する）、例えば特に線状アルキルベンゼンスルホネート塩を2:1以下の、そして所々にして3:2以下の対溶媒重量比で含有できる。実用上、これらの組成物は、その正確な構造は知られていないが、溶液と呼ぶことにする。

これらの溶液は好便には少なくとも5.5重量/重量%の溶媒及び任意のアニオン性またはノニオン性界面活性剤及び通常3.5%以下の中性剤及び通常4.0%以下の中性化水素を含む。実用上、特に2つの制約があることが理解されよう。すなわち、第一には、過酸化水素対活性剤の当量モル比を少なくとも1:1に、好ましくは1.5:1から2.5:1に保持することにより、ペルオキシ酸類を生成するため組成物がその態で使用されるとき活性剤の最も効果的な利用が行なわれるようになるのが望ましい。第二の実用上の制約は、もし未希釈の溶液が使用者に接触したならば刺激または皮膚の酸化を招きうるより高濃度の過酸化水素溶

(43)

物と組合せた使用を主として意図したものであるが、一つの別のカテゴリーの組成物に注目する価値がある。このカテゴリーにおいて、過酸化化合物は過酸化水素ではなく過酸塩の形態で提供され、これは粒状形態で上記した活性剤の無水溶液中に懸濁される。所望ならば、組成物は1種以上の懸濁された粒状洗剤ビルダーを含有できる。

液体成分は通常少なくとも1種の界面活性剤を含有し、この界面活性剤は、例えば多くのノニオン性界面活性剤のようにもしこれが貯蔵及び使用温度で液体であり、すなわち限ましくは10°C以下で、好ましくは0°C未満で溶融するならば、所望ならば組成物Aをなしてもよい。しかしながら、実用上、界面活性剤と共に非水性水溶性または水分散性有機溶媒を用いるのが非常に好便である。このようにすることにより、通常は固体の容易に入手できる界面活性剤を用いることが可能になるのみならず、液体成分の粘度及び外観を調整して組成物の流動を易化すること及び任意の粒状成分の懸濁液の物理的安定性を調節することも

(45)

液を避けるのが好ましい。かくして、水性成分の割合が増加するにつれ、より低い濃度の過酸化水素を用いていながら過酸化水素対活性剤の同一の当量モル比を達成することが可能である。かくして、実用上、これらの溶液は少なくとも1.0重量/重量%通常3.0重量/重量%以下の中性化水素水溶液を含有するのが普通である。同時に、実際、少なくとも1.0重量/重量%のそして同様に3.0重量/重量%以下の中性剤を含有するのがより好便である。しかし、勿論、もし低濃度の活性剤が許容されうるならば例えば3~10%、あるいは1~3%さきもの低い活性剤濃度が困難なく可能である。好ましい組成物は底標(H₂O₂水溶液、活性剤、溶媒/界面活性剤)3.0, 1.5, 5.5; 1.5, 3.0, 5.5; 1.0, 3.0, 6.0; 1.0, 1.0, 8.0及び3.0, 1.0, 6.0により限定された五角形面積により定められる。特に好ましい好ましい組成物は3.0, 1.5, 5.5; 2.0, 2.5, 5.5; 1.0, 2.0, 7.0; 1.0, 1.0, 8.0; 及び3.0, 1.0, 6.0により定められる。

上記組成物は洗剤組成物のようなある他の組成

(44)

可能である。界面活性剤対溶媒の重量比は100:0から5:95の範囲から選択され、多くの実用的実施例において6.0:4.0から1.0:9.0の範囲内である。

本発明にて使用できる界面活性剤はノニオン性、アニオン性、カチオン性または両性であつてもよい。一般に、界面活性剤は少なくとも1種の疎水性基、例えば少なくとも8個の炭素原子、所々にして10~26個の炭素原子を含有する脂肪族炭化水素基、を含有しており、この脂肪族基は所々にして非環式であるが場合により脂環族基を含有しており、あるいは疎水性基は少なくとも6個の好ましくは18個以下の脂肪族炭素原子を含有するアルカリル基であつてもよい。界面活性剤は更に少なくとも1種の水可溶性基、例えば、疎水性基に直接または間接的に結合したスルホネート、スルフェートまたはカルボキシル系基を含有する。結合員としては、例えばエチレングリコール、ブロビレングリコール、グリセリンまたはポリエーテル残基から誘導されたエーテル系またはエステ

(46)

ル系結合を含有する多価アルコールの残基が含まれる。界面活性剤は石けんであつても、あるいは A. Davidsohn 及び B. M. Milwidsky 著「Synthetic Detergents」(第5版、ロンドン、Leonard Hill 発行)の第2章に記載されたような合成のものでもよく、これらの製造は同書の第4章に記載されている。

上で言及した本の15~23頁に記載されたアニオニ性界面活性剤のうち、スルフォネート及びスルフェートが特に実用上重要である。スルボネートとしては例えばアルカリ尔斯ルホネート、特にアルキル基が好ましくは9~15個の炭素原子を含有する直鎖であるアルキルベンゼンスルホネートが含まれ、このうち最も普通に使用される界面活性剤の一つは線状ドデシルベンゼンスルホネートである。本発明の洗浄用組成物に有用な他のアニオニ性スルホネートには例えば第一または第二脂肪族モノオレフィンをスルホン化することにより得られたオレフィンスルホネート、アルカシスルホネート、特に線状アルカンスルホネート

(47)

ノニオニ性界面活性剤である。

少なくとも一部のアニオニ性界面活性剤は液状を示すが容易に液化できると相当有利である。

特に好適な一群のアニオニ性界面活性剤において、対イオンは例えばエタノールアミンまたはイソプロピルアミンから誘導した四級アンモニウムカチオンである。

本発明において使用するのに好適なノニオニ性界面活性剤の相当な割合はエチレンオキシド、場合によりプロピレンオキシド、の縮合生成物からなる。特に重要なこののようなノニオニ性界面活性剤の一群は8~18個の炭素原子を含有するアルコールとエチレンオキシドもしくはその重合体との水溶性縮合生成物からなり、これらは広々にして界面活性剤1分子当たり少なくとも5個のエチレンオキシド、例えば7~20モルのエチレンオキシドを含有する。特に望ましいノニオニ性界面活性剤にはアルキルフェノールまたはアルキルナフトールのエチレンオキシド重合体との水溶性縮合物があり、これらは通常アルキルフェノールまた

(49)

-695-

及びヒドロキシアルカンスルホネート及びジスルホネート、特にアルキル基が10~24のうち任意の偶数個の炭素原子を含有している3-, 4-及び5-ヒドロキシーカー-アルキルスルホネートが含まれる。他の望ましいアニオニ性界面活性剤にはC₈-C₁₂脂肪酸石けん、少なくとも10個の炭素原子の鎖長を有し好ましくは線状のアルカルスルフェート及び硫酸化脂肪酸アルカノールアミドが含まれる。他のスルフェートには硫酸化ノニオニ性界面活性剤、例えばアルキル基が約8ないし12個の炭素原子を含有し各分子中に1~10単位のエチレンオキシドが存在するアルキルフェノキシ-エチレンオキシドエーテルフェートが含まれる。なお他のスルフェート界面活性剤にはアルキル基が10~20個の炭素原子を好ましくは線状に含有しつつ各分子が1~10個、好ましくは1~4個のエチレンオキシド分子を含有するアルキルエーテルスルフェートが含まれる。別のアニオニ性界面活性剤にはエチレンオキシドのホスフェート誘導体を主体とする本明細書に記載した

(48)

はアルキルナフトール1モル当たり5~25モルのエチレンオキシドを含有する。アルキル基は通常6~12個の炭素原子を含有し、線状であることが多い。

アルキルフェノール/エチレンオキシド縮合物におけるようにエーテル結合により親水性部分に結合されたノニオニ性界面活性剤の疎水性部分の代りのものとして、結合はエステル結合であつてもよい。疎水性部分は通常8~22個の炭素原子を含有する長鎖脂肪族の残基、具体的には、ラウリン酸、ステアリン酸及びオレフィン酸の残基である。ノニオニ性エステル界面活性剤の一群において、親水性部分は広々としてポリエチレンオキシドを、頻繁には脂肪酸残基1モル当たり5~30モルのエチレンオキシドを含む、モノ及びジエステル両者が使用できることが理解されよう。あるいは、親水性部分としてグリセロールを用い、かくしてモノまたはジグリセリドを生成することもできる。別の群において、親水性部分はソルビトールを含む。ノニオニ性界面活性剤の別の一群は

(50)

$C_{10} \sim C_{22}$ アミドがポリエチレンオキシドまたはポリプロピレングリコール親水性部分と結合されたアルカノールアミドを含む。半極性洗剤には水溶性アミンオキシド、水溶性ホスフインオキシド及び水溶性過酸化硫酸黄が含まれ、各々が 10 ~ 22 個の炭素原子を含有する 1 個のアルキル部分及び 1 ~ 3 個の炭素原子を含有するアルキル及びヒドロキシアルキル基から選択された 2 個の短鎖部分を含有する。

アニオン性及びノニオン性界面活性剤は圧々にして多くの場合 2 : 1 ないし 1 : 10 の範囲の重量比で行なわれる。ビルダー添加組成物において、比は圧々にして 2 : 1 ないし 1 : 3 であるが、ビルダー無添加組成物において比は圧々にして 1 : 2 ~ 1 : 6 である。

上記したものは、前述した過酸化水素／活性剤／グリコール等の溶媒組成物中に配合することができるアニオン性及びノニオン性界面活性剤である。

実用上、カチオン性洗剤は通常アニオン性界面活性剤 (51)

分子量エーテルもしくはエステル誘導体；または液体ポリグリコールあるいは界面活性剤を用いて液体を生成する任意の 2 種の組合せであり、すなわち過酸化水素水溶液／活性剤溶液の説明にて既に言及した多数のものが含まれる。

使用できるアルコールには $C_2 \sim C_6$ 棒状または球状的に可能ならば分枝アルコール、例えばエタノール、プロパンノール、イソプロパンノール、ブタノール及びヘキサンノールが含まれる。ポリオールはジオールであつてもよく、この場合エチレングリコール、プロピレングリコールまたはその重合体（分子量はポリエチレングリコールの場合は特に 500 以下、ポリプロピレングリコールの場合は 4000 以下）等が挙げられる。あるいは、ポリオールは例えばクリセロールのように 3 価のものでもよい。典型的にはポリオール単量体は 6 個以下の炭素原子を含有する。

使用できる低分子量エーテル誘導体には上記したアルコール／ポリオールから誘導した $C_1 \sim C_4$ アルキル（棒状または分枝状）エーテル及び多く

(53)

活性剤と同一の組成物中に存在しないが、カチオン性洗剤が使用されるときはこれらはしばしば第四アンモニウム塩、例えばアルキル基の少なくとも 1 個が少なくとも 10 個の炭素原子を含有するテトラアルキルアンモニウムハライドまたは少なくとも 10 個の炭素原子のアルキル鎖により置換されている第四ビリジウム塩である。

有用な両性界面活性剤には、脂肪族第四アンモニウム、スルホニウム及びホスホニウム化合物の誘導体（その中の脂肪族部分は線状または分枝状であり、あるいはこれらのうち 2 個が結合して環状化合物を形成できる。但し、構成成分の少なくとも 1 個は約 8 ~ 22 個の炭素原子を含有する疎水性基からなるかまたは含有し、かつその化合物はアニオン性水可溶化性基も含有し、これは圧々にしてカルボキシル、スルフェート及びスルホネート基から選択される）が含まれる。

これらの懸濁化された過酸化物組成物中に使用できる非水性有機溶媒は液体アルコール、ポリオール、アミン；アルコールもしくはポリオールの低

(52)

の場合グリコールまたはジもしくはトリグリコールの誘導体、例えばエチレングリコールもしくはトリエチレングリコールまたはトリプロピレングリコールのモノエチルエーテル、エチレングリコールもしくはジエチレングリコールのモノブロピルもしくはモノブチルエーテル及びジブチレングリコールのモノブチルエーテルが含まれる。

好適なエステルにはクリセロールのモノ、及びトリアセテート、ジゴルモノアセテート、ジプロピレングリコールモノもしくはジアセテート及びエチレングリコールアセテートが含まれる。

あるいは、低分子量アミン、（例えば $C_4 \sim C_6$ アミン、例えば線状及びイソブチルアミン）及びシクロヘキサンアミンが使用でき、またはジもしくはトリアルキルアミン、例えばジエチルアミンまたはトリメチルアミンも使用できるが、但し少なくともあるものは悪臭があつたり低い引火点を有する。有用な一群にはアルコールアミンが含まれ、これらは圧々にして 6 個の炭素原子を含有し、多くの場合、エタノールまたはイソプロパンノールま

(54)

たはエチレンもしくはプロピレンクリコールから誘導される。例として、モノ、ジまたはトリエタノールアミンまたは対応するイソプロパノールアルミン及びジクリコールアミン及びモノホリンが挙げられる。更に有用な一群の溶媒としては上記アルカノールアミンのエーテルもしくはエステル誘導体及びN-アルキルもしくはN-アシル誘導体が含まれる。アルキル基やアシル基は所々にして1～4個の炭素原子を含有する。例として、N-アセチルエタノールアミンが挙げられる。

過酸塩はペルオキシホウ酸、ペルオキシ炭酸、ペルオキシ磷酸のアルカリ金属(通常ナトリウム)塩から特に、かつ過酸化水素尿素のような有機付加物からも選択される。他の化合物のうち、やは考慮されるのは混合 $\text{NaCl}/\text{K}_2\text{SO}_4$ 及び $\text{KCl}/\text{K}_2\text{SO}_4$ すなわちクラスレイト化合物の H_2O_2 付加物、 H_2O_2 の各相ゼオライトの付加物である。一般に選択される過酸塩はペルオキシホウ酸ナトリウム四水和物またはペルオキシ炭酸ナトリウムのいずれでもよいが、更に一段と有利なのはペルオキシホウ酸

(55)

のアルカリ金属塩、やはり特にナトリウム塩が含まれる。水不溶性ビルダーのうち、注目に値する例は式 $(\text{M}_2\text{O})_x(\text{Al}_2\text{O}_5)(\text{SiO}_4)_y$ (式中、Mは1価金属であり、xは0.7～1.5であり、そしてyは1.3～4.0である)で表わされるゼオライトであり、このうち特別の値がナトリウムX、ナトリウムA及びその混合物につく。より低い洗浄pHを達成するためには、ホウ酸が使用できる。

ある程度、少なくとも一部のビルダーが有機金属イオン封鎖剤タイプビルダーであり、そのうち好適な群にはアミノカルボン酸、アミノ磷酸、ポリカルボン酸及びポリヒドロキシカルボン酸が含まれ、これらはいささか低められた洗浄pHに寄与する目的でそのままあるいは塩の形態で使用される。注目される例として、ニトリロトリ酢酸(NTA)、エチレンジアミン四酢酸または対応するメチレン磷酸、クエン酸、グルコン酸、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{10}$ ジカルボン酸、1,1,3,3-プロパンテトラカルボン酸、オキシジ酢酸、オキシジコハク酸、フランテトラカルボン酸及びテトラヒドホフランテ

(57)

ナトリウムー水和物であり、これは現場で水吸収剤として作用する。かくして、最も好ましい過酸塩はペルオキシホウ酸ナトリウムー水和物、特に過剰乾燥されたものである。

過酸塩は過酸化水素発生剤として含有されているので、過酸化水素自体について本明細書中に上記した活性剤に対する当量モル比であるようこれを使用するのが好ましい。

良好な洗浄性能は洗剤ビルダーの不存在下で達成でき、このような化合物はより高い活性を示す傾向がある。しかしながら、洗浄力を高めるため、必須ではないが、少なくとも1種の洗剤ビルダーを含有させるのが有利であり、これが望ましい場合分散性粒状固体として配合される。水溶性または水不溶性ビルダーいずれも使用できる。特別の価値がある水溶性ビルダーにはポリ磷酸及びポリメタ磷酸のアルカリ金属塩、特にナトリウム及び/またはカリウム塩が含まれ、ナトリウム/水素またはカリウム/水素塩が使用できる。他の可溶性ビルダーにはホウ酸、ケイ酸及び炭酸

(56)

ラカルボン酸(それら自体またはそれらのナトリウムまたはカリウム塩として)が挙げられる。

酸性対塩ビルダーの比及びビルダーの総量は所々にしてアルカリ性pH、特に洗浄水においてpH 7.5～10.5を生成するよう調節される。予め調整されたペルオキシ酸を使用するとき、pHは好ましくは7.5～8.5であり、また過酸塩/活性剤の場合pH 8.5～10が加過酸化水素分解を促進するのに好ましい。

実用上、有機ビルダーはわずか少割合、例えば0～20%の成分(c)を含むのが所々にして好便であるが、特にクエン酸ナトリウムまたはNTAが磷酸ビルダーに代えて使用されるとき、より格段に高い割合も許容されうる。

更に、本発明組成物は、汚れ再付着防止剤、染料移行抑制剤、光学的増白剤、ペルオキシ安定剤、腐食抑制剤、殺菌剤、起泡促進剤、起泡抑制剤、増粘剤、吸収剤、研磨剤、希釈剤、染料、香料及び蛋白質分解酵素からなる少なくとも1種の洗剤助剤を含有できる。助剤のうち、汚れ再付着防止

(58)

剤としてはカルボキシメチルセルロース塩及びポリビニルビロリドンが挙げられ、ペルオキシ安定剤及び／または染料移行抑制剤としては各種アミノカルボキシレート、アミノメチレンホスホネート、ヒドロキシキノリン類及びジビコリン酸が、防腐抑制にはケイ酸塩、殺菌剤としては四級アンモニウムまたはビリジニウムハライド、及び起泡を調節するためにはアルカノールアミド及びエチレンオキシド／プロピレンオキシド共重合体が挙げられる。ジアミノスチルベンスルホン酸の誘導体、ジアリールビラゾリン及びアミノクマリンは光学的増白剤の例であり、無水硫酸ナトリウムまたはマクネシウムは吸収剤及び希釈剤の例であり、シリカまたはマレイン酸変性セルロース、ポリエチレンオキシド、例えば分子量10,000を越えるもの、無水マレイン酸のエチレン、ステレンもしくはメチルビニルエーテルとの共重合体、特に分子量50,000を越えるもの、またはポリビニルビロリドンが増粘剤として、そしてシリカまたはキーゼルグールが研磨剤として挙げられる。当

(59)

100重量%の組成物に対するものである。

懸濁された過酸塩組成物は適当な比で成分を一緒に配合することにより容易に調製される。好ましくは、界面活性剤を周囲温度ないし60℃で単独または溶媒と共に配合し、活性剤（もしもあれば）を導入し、次いで最後に固体を攪拌投入して混合物が均質になるまで攪拌を続ける。

過酸化水素溶液または過酸塩の製造は液体エマルジョンを製造するため記載した装置を用いて行なうことができる。

あるいは、1種以上の上記した洗浄用組成物または追加の成分を含有する固体洗剤組成物中にこのよう組成物を配合するため、gemジエステル活性剤を適当な基剤中または上に配合できるが、基剤のうち实用性の点で現在のところ最も好適なものはペルオキシホウ酸ナトリウム一水和物であり、これは本出願人による共に係属中の出願中の要旨となつている。

本発明の方法において、過酸化水素または過酸化水素発生性化合物は好ましくは5:1ないし

(61)

-698-

然、容易に過酸化化合物と相互作用しないと知られた染料及び香料を選択し、貯蔵保護のため任意の酸素を水溶性／分散性コーティングと共に流布することが好ましい。

本発明の組成物中に配合するべき固体は好ましくは沈降しやすさを低下させるため微細に粉碎化し、例えば0.1mm未満の、砕々にして0.01mm～0.1mmの直徑を有する。

成分の比において広い幅が許容されるが、全固形分は好ましくは50重量%／重量%以下であり、一般に5～45重量%／重量%の範囲である。液に言えれば、液体は通常少なくとも50重量%／重量%、砕々にして55～95重量%／重量%を占める。

多くの実施態様において、洗剤助剤は10重量%以下を占めるが、但し、これが希釈剤または研磨剤を含有するとき、これは40重量%以下を有する。

過酸塩は砕々にして5～20重量%を占め、活性剤は5～30重量%を占め、そしてビルダーは0～30重量%を占めるが、これらはいずれも

(60)

1:5のペルオキシ酸発生剤に対する当量モル比、特に2:1ないし1:2で使用される。不明確さを避けるため、モルの当量数というのではなくモル数に1モル当たりの活性部位数を掛けたものである。

上で言及したように、洗浄方法において、過酸化水素及びペルオキシ酸発生剤は洗浄用組成物と組合せて使用できる。過酸化水素及び／またはその発生剤ペルオキシ酸発生剤とは別個に添加するとき、例えば粒状洗浄用組成物における上記過酸塩のように1種または他の成分を典型的にはその5～40重量%で洗浄用組成物に配合させるのが最も好便である。これら2種の成分を例えば酸性水性エマルジョンのように予め組成物に製造してしまう場合、洗浄用組成物は過酸塩を含有する必要はないが、過酸塩含有組成物も依然同じく容易にこのようエマルジョンと共に使用できる。このような洗浄用組成物は通常5～95%、砕々にして5～40%の界面活性剤またはアニオン性、カチオン性及び両性並びに非イオン性界面活性剤

(62)

から選択された溶剤の組合せ及び1～90%の1種以上の洗剤ビルダー、通常には5～70%、尤々にして50%以下の希釈剤または加工添加剤及び最後に20%以下の助剤(いずれも重量%)を含有するであろう。これらの成分は融溶された過酸塩組成物と組合せて既に記載されており、それらに関する記載もここで適用されるが、但し、固体洗浄用組成物の場合、選択した界面活性剤は少なくとも40℃までは固体であり、かくして主として液体界面活性剤の適切により高い分子量の同族体が上記した群から選択される。

樹脂キレート性ビルダーには特にヒドロキシアルキル-1,1-ジ磷酸、エチレンジアミノテトラメチレンテトラ磷酸、ジエチレントリアミノベンタメチレンベンタ磷酸並びにその塩が含まれ、過酸塩を安定化するために例えば1～5重景/重量%で存在できる。

界面活性剤と組合せたビルダーは尤々にして少なくともpH 7のpHを、そしてしばしばpH 8～10.5を有する洗浄用溶液を生成する。

(63)

材、セラミック、ガラスまたは塗料塗布表面が典型的な例である硬表面を洗浄及び消毒するのにも使用できる。本発明方法及び組成物は機械洗濯周期のリス階段、特に第一リス階段で使用できる。しかしながら実際、洗浄用組成物を、0.5 gpl～2.0 gpl、尤々にして0.8 gpl～1.0 gplの濃度で使用するのが普通であり、洗濯の実際、例えば洗濯物の量から液比は国によつて様々である。過酸化水素/ペルオキシ酸発生剤組成物を洗浄用組成物と組合せた添加剤として使用するかまたは別個に例えばその後のリス工程で導入するとき、これは尤々にして0.3～4 gplの濃度で、多くの場合0.5～2.5 gplで使用できる。これら以外の範囲の使用は勿論、使用者の裁量に任せられる。別法として、過酸化水素/ペルオキシ酸発生剤及び界面活性剤組成物を含有し、かつ格段に高いavox含有、かくして例えば200～500 ppmのavoxを有する組成物のスラリーまたはペーストが代りに使用できる。更に、適当な濃度のavoxを生成するため本明細書で上述した、組成物または過酸

(65)

本明細による洗浄、消毒または漂白方法は過酸化水素/ペルオキシ酸発生剤の水溶液の沸点までの任意の温度で行なうことができるが、好ましくは周間温度から60℃である。一般に、溶液100万重景部当り少なくとも1部の、好ましくは100万部当り少なくとも5部の、利用可能酸素(avox)を生成するため充分な過酸化水素/ペルオキシ酸発生剤を用いるのが望ましい。過酸化水素/ペルオキシ酸発生剤を含有またはこれを添加した洗剤を溶解するとともに得られた家庭用洗浄用溶液の場合、avoxの濃度は通常には溶液100万重景部当り5～100重景部のavoxであるが、もし所望ならばより高濃度の溶液も使用できる。

過酸化水素/ペルオキシ酸発生剤を含有する洗浄用水溶液と洗濯すべき織物、布または他の製品との接触時間は尤々にして少なくとも5分、一般に1回の洗濯が10分ないし1時間である。しかしながら、低温ソーキングすなわち浸漬の場合は、1晩の浸漬のようより長い時間もまた使用できる。上記した溶液はまた金属、プラスチック、木

(64)

化水素及びペルオキシ酸発生剤を別個に溶解することにより得られた溶液は、織物織物、木材またはパルプを、このような製品をアルカリ性過酸化水素により漂白する場合使用される条件下及び装置を用いて、漂白するため使用できる。

水性媒体、例えば再循環水系(例えば工場用冷却回路におけるもの)、食品加工業、製紙工場、下水処理場からの流出液または(場合により塩素化されていてもよい)飲用または工場用給水におけるもの、の消毒/清浄化のこのようを方法において、消毒方法は好便には過酸化水素/ペルオキシ酸発生剤を所望に応じ任意のpH調整剤または緩衝剤と共に一般に5～9の範囲のpHを使用する水性媒体中に導入することにより達成され、そして一般に媒体中少なくとも0.5 ppm、优选して1～2.5 ppmのペルオキシ酸を与えるため充分な量の塩が添加される。このような量のペルオキシ酸を生成するための成分の導入は生微生物の含量の実質的低下を持たらす。水性媒体が酸化されうる腐葉化学物質、例えば無機または有機シアン化

(66)

物及びメルカブタン等を含有する場合、酸化されうる物質 1 モル当り少なくとも 1 当量の活性剤／過酸化水素を使用すべきである。このような媒体の pH は好みしくはこのような物質とのペルオキシ酸の反応が安全だと知られた pH、例えばシアン化物の場合 pH 9 より高い pH に予め調整し、保持しておく。

以上、本発明を一般的に説明したが、具体的実施例を更に詳細に実施例により記載するが、実施例は本発明を限定するものではない。

実施例 1, 2, 3 及び 4

実施例 1 及び 2 における活性剤は各々 1, 1, 5-トリアセトキシペント-4-エン (TAPE) 及び 1, 1, 5, 5-テトラアセトキシベンタン (QAPA) である。これらの 2 種の混合物は、グルタルアルデヒド (1 mole) を無水酢酸 (3.25 mole) 及び酢酸ナトリウム (1.35 mole) と反応させることにより得た。これらは約 150°C の還流温度まで加熱し、その温度で約 4 時間保持し、それまでに酢酸ナトリウムは完全に溶解してしまつた。混合物は 100

(67)

場合は酢酸と、実施例 6 においては安息香酸と、そして実施例 7 の場合は安息香酸ビニル及び安息香酸と反応させることにより製造した。エチリデンベンゾエートアセテートの製造をここに詳細に記載する。他の化合物は反応体及び禁止剤を適宜変化することにより同様に製造できる。還流器を備えた 20 L の反応器に酢酸ビニル (5 kg) 及び安息香酸 (5 kg) を仕込み、酢酸銅 (2.5 g、重合禁止剤) を反応混合物に周囲温度で攪拌投入した。更に、次いで酢酸ビニル (2.05 kg) を添加し、次いで無水酢酸 (0.45 kg) を添加し、混合物を 45°C に加熱した。次いで、メタシスルホン酸 (0.11 kg) を強攪拌下で導入し、混合物を還流温度まで加熱し、6 時間保持した。次いで、混合物を 1 晩攪拌しながら周囲温度まで放冷した。脱イオン水 (6 kg) を反応混合物と共に 15 ~ 20 分間充分に攪拌し、次いで分離した。下層の有機層を抜出し同様に同一重盤の水で洗浄した。三次洗浄において、水は酢酸ナトリウム (300 g) を含有し、この操作を 6 kg の水中の 120 g の酢

(69)

で未満に、突用上 70 ~ 80°C に冷却し、次いでその重盤の約半量の氷水でいかなる酢酸ナトリウムも抽出するために氷水で洗浄した。有機層を分離し、重合禁止剤 (1 重盤 / 重盤の p-t-o-r-t-ブチルカテコール) の存在下で蒸留した。1 Torr の圧力下かつ各々 60/50°C のボイラー 1 ヘッド温度で酢酸及び他の低沸点不純物が留去され、そして 0.2 Torr 及び 90 ~ 100/35 ~ 40°C でモノアセテート留分が得られ、そして温度が 110 ~ 125°C / 70 ~ 85°C まで上昇するにつれ、ジアセテート留分が得られた。実施例 1 の生成物が 0.2 Torr 及び 140 ~ 160/110 ~ 115°C で得られ、実施例 2 のものが 0.4 Torr 及び 180 ~ 200 / 140 ~ 155°C で得られた。生成物の性質はガスクロマトグラフ / マススペクトル法により確認した。

実施例 5, 6 及び 7

これらの実施例において、活性剤は各々エチレンジアセテート (EDA)、エチリデンベンゾエートアセテート (EBA) 及びエチリデンジベンゾエート (EDB) である。活性剤は酢酸ビニルを実施例 5 の

(68)

液ナトリウムを用いて、水性層が pH 4 未満の pH を有するまで繰返した。最終有機層は無水硫酸ナトリウムを用いて数時間乾燥させた。

次いで、有機層を p-t-o-r-t-ブチルカテコール (20 g) の存在下で減圧蒸留することにより精製し、先ず過剰の酢酸ビニルは中層を真空ないし約 2000 ~ 2500 pa の圧力下で除去し、次いで約 375 pa の圧力まで真空にし、この間エチリデンベンゾエートアセテートを蒸留したが、これは約 375 pa の圧力下で 95°C で気化した。ジェステルの生成は NMR スペクトル法及びガスクロマトグラフ / マススペクトル法により確認した。

実施例 8

酢酸ビニル及びアシビン酸を用いてエチリデンアシベートジアセテート (EADA) を生成させるため実施例 5 ~ 7 の一般的な方法を 1/10 の規模で繰返したが、異なる生成物を得るという点で適宜変更を行ない最後の (やや 2000 pa) 低圧蒸留工程を省略した。

汚れの漂白を改善する際の本例活性剤各々の効

(70)

果を、第1表に記載した濃度の過酸塩及び活性剤を、米国でプロクター・アンド・ギャンブル(Procter and Gamble)社からTIDE(より低い磷含有量、溶液濃度6gpl)の商標で市販されている過酸塩不含洗剤組成物と共に含有する溶液を製造することにより試験した。溶液はカルシウム・マグネシウム3:1の重荷比で250ppmの硬度を有する水道水を用いて製造した。洗濯試験は典型的な人肌温度の40℃で、pH9IC保持したpHでユーステスティングコーポレーション(US Testing Corporation)からTERGOTMETERという名称で得られる実験室規模の洗濯機で行なつた。赤ワインで汚した標本を洗濯機で洗濯し、10または20分間各々洗濯した後、取出し、乾燥させた。次いで、洗濯した標本の反射率を測定し、洗濯していない標本及び予め汚した標本と比較した。反射率の測定は、大略CIE人工昼光、すなわち390nm未満は排除した波長、ICD65板換ファイルを取りつけたキセノン灯を備えた

Instrumental Colour System MICROMATCH

(71)

活性剤 名称	濃度 ppm	Avox濃度 ppm	モル比		汚れ除去率%
			10分後	20分後	
TAPE	35	47	55		
TAPE	250	35	0.47:1	60	67
TAPE	540	35	1:1	65	70
QAPE	250	35	0.38:1	64	70
QAPE	665	35	1:1	60	65
	100			60	66
QAPE	665	35	1:1	70	75
QAPE	333	35	0.5:1	70	73
QAPE	166	35	0.25:1	67	70
	100			60	66
EDA	319	35	1:1	69	72
EDA	160	35	0.5:1	66	69
EBA	455	35	1:1	70	72
EBA	228	35	0.5:1	67	70
	35			47	55
EDB	295	35	0.5:1	69	73
	35			48	53
EADA	220	35	1:1	58	62

(73)

を用いて得られた。汚れ除去百分率を下記の式を用いて反射率の読みから計算した。

$$\text{汚れ除去率}(\%) = 100 \times (R_w - R_s) / (R_u - R_s)$$

(式中、 R_w 、 R_s 、及び R_u は各々洗濯した試料、洗濯前の汚れた試料及び汚す前の試料の反射率を示す)

試験の結果を下表にまとめた。各場合において、第1表は過酸塩のペルオキシホウ酸ナトリウム四水和物により与えられた測定avox濃度を特記している。35ppmのavox濃度は 2.2×10^{-3} M過酸化水素のモル濃度に対応する。

(72)

上記第1表から、活性剤は典型的な人肌洗濯温度で過酸塩の汚れ除去能力を高めることが理解されよう。そして有利なことに、1:1のモル比の上に低いモル比のときでさえも同様な結果が得られる。pH9の代りにpH8で方法を試験したとき、実質的により低い濃度の洗剤基剤の存在下、すなわち6gplの代りに1.5gplであつてもより優れてはいなくとも少なくとも同じく良好な汚れ除去が起きた。35ppmavox及びEBAの場合0.5:1のモル比で、70/75%の汚れ除去が10/20分後に起き、1:1のモル比では74/78%の汚れ除去が起きた。pH8で他の活性剤を用いたとき、対応して良好な性能が得られた。実施例9及び10

これらの実施例において、2種の酸性エマルジョンを下記の方法で製造した。

第2表に特記した重量部で全ての乳化剤を実施例6から得られた活性剤と共にほぼ周囲温度で搅拌することによって均質な混合物を得ることにより有機層を得た。工業錠柄過酸化水素(35重量

—701—

(74)

／重畳多）を脱イオン水で希釈して第2表に特記した重畳部を与えるようにすることにより水性相を得た。水性相を次いで徐々に強攪拌下で約5分間攪して有機相に導入したところ、エマルジョンが生成した。実質的に同様なエマルジョンが乳化剤の一掃を先ず水性相に導入することにより得られた。エマルジョンにおいて、乳化剤は下記の通りであつた。

E 1 ノニルフェノールエトキシレート (ICI
p.l.c 製 SYNPERONIC NP 13)

E 2 ジアルキルスルホスクシネット [サイアナ
ミッド (Cyanamid) 社製 AEROSOL
OT 75]

E 3 N-アルキルスルホスクシナメート (サイ
アナミッド社製 AEROSOL A 22)

第2表中に示した値は重畳部である。

(75)

ポリコットン (polycotton) 布の予め汚した標本からの汚れ除去を上で概要を説明した方法により試験した。結果を、対応する安息香酸ビニル (VB) または酢酸ビニル (VA) 生成物と比較してまとめた。「-」のついた記号は差引き汚れの暗色化を意味する。

布	汚れ	第 3 表		
		VB	VA	EBA
木綿	赤ワイン	57	52	57
	コーヒー	52	50	53
	こけもも	68	62	64
	紅茶	20	22	25
	ココア	15	15	15
	EMPA 101	32	29	32
	粘土	78	76	77
ポリ コットン	赤ワイン	14	10	16
	コーヒー	42	40	45
	こけもも	36	26	33
	紅茶	-4	-7	1
	粘土	66	65	64

第3表は EBA が結局試験した他の2種の生成物と同じく良好なしかし有利な性能を示したこと

(77)

成分	第 2 表	
	実施例	No.
9	10	
EBA	20	20
E1	10	8
E2	6	4
E3	-	4
H ₂ O ₂	7	7
H ₂ O	57	57

澄済な分散液が得られ、このことは有機相の微滴が得られたことを示す。

更に、洗浄用溶液中に 10 ppm のベルオキシ酸 avox を生成する量で使用された、 EBA または他の活性剤及び過酸化水素のエマルジョンの試験を 40 °C で家庭用最高荷重用自動洗濯機 [米国のマイタッグ (Maytag) 社製、容量 4.7 L] の中の洗濯条件で、 1.5 g/L 濃度の上記した低泡洗剤組成物 TIDE と組合せて、行なつた。中腐汚れ洗濯荷重の残りのものと混合して得た木綿または

(76)

を示している。すなわち、 EBA は実質的にほとんどないし全く悪臭がなく、かつ非常に高い引火点を有しているので、その製造、輸送及び使用が VB 及び VA の場合に比較して妨害されにくい。

実施例 11 ~ 20

下記の実施例 11 ~ 20 は、乳化剤全量の過酸化水素水溶液 (8.4 重畳 / 重畳多) 中溶液を先ず生成し、その中に選択した量の活性剤を強攪拌下で導入することにより得た。次いで、混合物を攪拌せずに放置し、その外観を 30 分後に観察した。

実施例 26 ~ 30 は、実施例 11 ~ 22 と同様に、但し、最初に示した乳化剤の溶液が得られた後追加の工程を挿入して得られた。この追加の工程において、所望の量の第二の乳化剤 / 共界面活性剤を添加した。そのため、過酸化水素の濃度は比例的に 8.75 重畳 / 重畳多未満に低下させ、また第一乳化剤の量も同様に低下させた。

使用した乳化剤は以下の通りである。

Ea 脲状アルキルベンゼンスルホネート
(NANSA SS 30)

-702-

(78)

Eb アルキル硫酸塩 (ラウリル硫酸ナトリウム)
 Ec アルコールエトキシレート (ETHYLAN CD919)
 Ed ノニルフェノールエトキシレート (SYNPERONIC NP13)
 Ee 液状アルキルベンゼンゼンスルホネート / アルコールスルフェート / アルコールエトキシレートの 2 : 2 : 1 混合物 (重合 / 重合)
 Ef 共乳化剤としての n-ペントノール
 Eg 液状アルキルベンゼンゼンスルホネート (ARYLAN CA)
 Eh ジアルキルスルホスクシネット (AEROSOL MASO)
 Ei ノニルフェノールエトキシレート (SYNPERONIC NP10)

各種の組成物を下記の第4表にまとめた。これらは全て30分後目視的に澄済であつた。多くは最終組成物のものであり、過酸化水素水溶液100部に添加した部ではない。

(79)

第4表から、本明細書に記載した活性剤と共にアニオニ性乳化剤を用いてでさえ多くの澄済な組成物が得られることが分るであろう。これらの多くの例をより低濃度の乳化剤を使用して繰返した。一般に、やはり実施例15及び16または17及び18等を比較することにより分るよう、接合した活性剤を利用し、一方依然澄済なエマルジョンを得ることができることが見出された。各種の他の乳化剤を試験し、一般的の原則として、性能は第4表に特記したそれらの代表例と近似していることが見出された。かくして、例えば、異なるエトキシレート化率を有する及び/または異なるアルコールから誘導された他のアルコールエトキシレートもやはりエマルジョンを生成したが、通常澄済な組成物が得られる活性剤対乳化剤の最高比は同一ではなかつた。

実施例31, 33及び比較例32, 34

これらの実施例及び比較例において、実施例26~30の一般的方法により、第5表に示した組成の違いを有する水性マイクロエマルジョンを

実施例	活性剤	第4表	
		(重合/重合%)	乳化剤
11	EADA	5	Ea
12	EDA	12	Eb
13	EDA	15	Eb
14	EDA	8	Ee
15	EDA	14	Ee
16	EDA	10	Ed
17	EDA	13	Ed
18	EDA	11	Ee
19	EDA	18	Ee
20	EBA	4	Ea
21	EBA	7	Eb
22	EBA	5	Ee
23	EBA	13	Ed
24	EBA	4	Ee
25	EBA	13	Eb/Eg
26	EBA	13	Ee/Eh
27	EBA	15	Ed/Eh
28	EBA	8	Eh/Ei
29	EBA	10	Ee/Eh
30	EBA	11	Eh/Ee

(80)

製造した。各マイクロエマルジョンは1.5.6重合/重合%の活性剤及び5.1重合/重合%のH₂O₂を含有していた (100%として)。比較例の活性剤であるクロラールジアセテートはCDAとして表記し、Ejはアルコールエトキシレート (ETHYLAN CD916) であり、他の略号は第4表の通りである。

組成物は密封した瓶中で28℃で保存し、周期的に活性含有量及び全boxについて分析した。2時間後のH₂O₂及び活性剤の残留濃度も第5表に示した。

実施例	活性剤	第5表	
		乳化剤	残留重合/重合%
比較例		名 称	重合/重合%
31	EBA	Fj/Eh	19/11.5
C32	CDA	Ej/Eh	19/11.5
33	EBA	Eg/Ei	13/12
C34	CDA	Eg/Ei	13/12
		活性剤	H ₂ O ₂
			4.8
			3.3
			5.2
			3.3

比較例33からはやはり明瞭な発泡が観察され、比較例34は発泡した。一方、実施例31及び32

(81)

-703-

(82)

の生成物は滑潤状態を保持した。

第5表から、従来技術の活性剤、クロラールジアセテートは、直接比較できる本発明の生成物の場合より貯蔵中のその損失率が非常に深いという点で水性ペルオキシ酸エマルジョン中に配合させるのに最も不適当であることが結論できる。

実施例35～39

これらの実施例において、他の範囲のgemジエステル活性剤を製造した。

実施例35において、攪拌器及び温度計を備えた三口フラスコ(250ml)に開閉温度でシクロヘキサンカルボン酸(100.9)を仕込み、無水酢酸(29)、酢酸銅(0.19)及びメタニスルホン酸(1.759)からなる触媒系を攪拌下で添加した。酢酸ビニル(1009)を30分間塑して添加し、混合物を75℃に加熱し、この温度に12時間保持した。混合物を次いで沪過し、55paまでの部分的真空中で分別蒸留し、これから2種の主成分を得た。次いで、いずれも希炭酸水素ナトリウム溶液で洗浄し、更に水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し

(83)

paの圧力下で分別蒸留した。混合ジエステルに對応する、すなわち1個のアセテート及び1個のより長鎖の脂肪族カルボキシレート基を含有する沸点の両分を上記のように単離し、乾燥した。

ペルオキシ酸発生剤としての実施例35～39の生成物の効果を結果を第1表にまとめた試験と同様に行なつた試験(但し、汚れは木綿のこけももであり、洗剤基剤は6gplのIEL基剤からなつていて点を異にする)により立証した。各試験において、洗浄溶液は0.337gplのペルオキシホウ酸ナトリウム四水和物を含有しており、1:1のペルオキシ酸発生剤に對する当量モル比でペルオキシドを与えた。汚れ除去率は上述した試験において同一の方法で決定し、20分の洗濯後の結果を下記の第6表に示した。比較例は、添加したペルオキシ酸発生剤を使用しない点以外は全く同一の条件下で行なつた。

(85)

た。沸点の低い方の両分(34.89)98℃をガスクロマトグラフィー及び赤外線スペクトルにより分析したところエチリデンシクロヘキサンカルボキシレートアセテートであつた。

実施例36～39において、実施例35と同様に三口フラスコ(200ml)に添加した脂肪族酸(1009)、すなわち各々ヘプタン酸、オクタン酸、トリメチルヘキサン酸及び2-エチルヘキサン酸を、かつ触媒として過塩素酸(0.059)を仕込むことによりgemジエステルを製造した。混合物を40℃に加熱し、酢酸ビニル(1209)を攪拌下で30分間塑して添加した。次いで混合物を100℃に保持し、ガスクロマトグラフィー分析で反応が実質的に完結したことが示されるまで攪拌した。この期間は実施例36では5.5時間、実施例37では9時間、実施例38では1.5時間及び実施例39では3時間であつた。次いで混合物を酢酸ナトリウム(0.19)で中和し、ロータリーエバボレーターを使用して35℃で残留酢酸ビニルを除去した。得られた固体生成物は次いで約5.5

(84)

第6表

生成物	汚れ除去率(%)
実施例35	83
36	83
37	80
38	79
39	76
比較例	69

ペルオキシ酸の実質的発生が得られたことが容易に明らかである。

実施例40～43

これらの実施例においては、実施例9及び10の一般的な方法に従つて、下記の第7表に特記した活性剤及び乳化剤を用いて実施例40及び41のマクロエマルジョン及び実施例42及び43のミクロエマルジョンを製造した。略号は既に特記したものその他、下記のものを用いた。

EEHA-エチリデン2-エチルヘキサノエートアセテート

Ek 第一アルコールエトキシレート
(SYNPONIC A7)

(86)

EI - ジエタノールアミンラクレート
Em - ノニルフェノールエトキシレート
(SYNPONIC NP8)

第 7 表

実施例No	40	41	42	43
成分	樹成物中の割合/%			
EBA	10	16	-	-
EEHA	-	-	9	9
E2	-	-	1.3	9.5
Ea	-	14	-	-
Ei	-	-	9	-
Ek	10	-	-	-
Ej	5	-	-	-
Em	-	-	-	13
H ₂ O ₂	2.5	6.7	3	3.5
水	残部			

実施例 44 ~ 53

これらの実施例において、過酸化水素水溶液、
gem ジエステル、活性剤及びグリコール系溶媒
を含有し、界面活性剤を含有していてもよい溶液
を、先ず選択した溶媒を任意の使用界面活性剤と

(87)

第 8 表

実施例 No	H ₂ O ₂ %	H ₂ O %	活性剤 %	溶媒 %	タイプ	溶媒 %
44	5	18	EBA20	S ₁	57	
45	7	13	EBA20	S ₂	60	
46	4	7	EBA27	S ₃	62	
47	3	12	EBA12	S ₄	73	
48	5	22	EBA15	S ₅ /S ₆	29/29	
49	6	32	EBA12	S ₅ /S ₇	25/25	
50	5	10	EBA29	S ₈	56	
51	4	12	EHA20	S ₉	64	
52	4.5	22.5	EHA14	S ₁₀	63	
53	4	13	EHA14	S ₁₁	69	

実施例 44 ~ 53 に對応し、溶媒はより高く、
EBA 及び H₂O₂/H₂O の割合はそれに応じて低く
なつてある多数の他の処方を製造した。これらの
全ては一相溶液であつた。

実施例 44 及び 45 の貯蔵安定性は各々の試料
をゆるく適合するねじ切り瓶付きポリエチレンビ
ン中で 37°C で試験し、残留 avox 含量及び EBA
含量を間接的に決定した。2 週間の貯蔵後、樹成
物からのいかなる溶液の損失についても考慮した

(88)

混合し、次いで選択した活性剤 (EBA) を導入し、
3.5 倍量 / 重ね多過酸化水素水溶液及び必要なら
び追加の脱イオン水を添加混合することにより製
造した。操作は周防温度で行なつた。

粗成物を第 8 表にまとめた。その中の全ての百
分率は樹成物の重ねに沿づく。

成分は下記のように略した。

EHA エチリデンヘプタノエートアセテート
S ₁ ジプロピレングリコール
S ₂ 2-アセトキシエタノール
S ₃ ポリエチレングリコール 平均分子量 400
S ₄ ポリエチレングリコール 平均分子量 200
S ₅ 2-ブトキシエタノール
S ₆ ドデシルベンゼンスルホン酸、トリエタノ ールアミン塩
S ₇ ドデシルベンゼンスルホン酸 / イソプロピ ルアミン

(89)

場合でさえも、avox の損失は 3 % 未満であり、
活性剤の損失は 2 % から逆に明らかに増加して
いるものにも及んだ。比較として、全量の H₂O₂
を水に代えた対応する樹成物は粗粒に悪化した活性
性剤損失を示し、このことはここでもまたベルオ
キシド及びこのタイプの活性剤は早すぎてかつ互
いに破壊的な相互作用に至るのではないかことを示
した。もつともその後の使用におけるこのよう
な相互作用は目的とするところである。

実施例 54 ~ 59

これらの実施例及び比較例において、温度 40°C
で第 9 表に特記したアニオン性界面活性剤、ノニ
オン性界面活性剤及び溶媒を示した重ねに混合す
ることにより製造した。次いで任意の活性剤を添
加混合し、最終に微粉碎した粒子状固体を導入し
た。

各々の成分は以下のように省略した。

SO	ポリエチレングリコール (400 NW) M
SN	アルコールエトキシレート (NEONDOL 91-8)

(90)

S A	イソプロピルアミンアルキルベンゼンスルホネート (NANSA YS 94)
S B	アルコールエトキシレート (SYNPERONIC A 7)
B A	エチリデンベンゾエートアセテート
B P	ベルオキシホウ酸ナトリウム水和物
C P	トリポリ磷酸ナトリウム固体
C Z	ゼオライト A ナトリウム
C S	ケイ酸ナトリウム
D S	カルボキシメチルセルロース
D O	光学的增白剂
D D	シリカ粉末 (AEROSIL 200)
D E	エチレンジアミンテトラアセテート (Na塩)

第 9 表

成 分 名 称	実施例/比較例中の 重 量/重 量						
	実施例 No 54	55	56	57	58	59	C60
SO	50	45	35	35	35	—	—
SN	25	15	20	10	10	8	9
SA	—	15	—	10	10	—	—
SB	—	—	—	—	—	34	40
BA	15	15	15	15	15	15	—
BP	10	10	10	10	10	10	—
CP	—	—	20	20	—	26	33
CZ	—	—	—	—	20	—	—
CS	—	—	—	—	—	4	4
DS	—	—	—	—	—	1	1
DO	—	—	—	—	—	1	1
DD	—	—	—	—	—	—	1
DE	—	—	—	—	—	1	1

粗成物の効果を、予め赤ワインで汚した木綿の標本を、垂直攪拌型家庭用洗濯機を被覆した機械である TERGOMETER という名称で U.S. Testing Corporation から販売されている実験室規模の洗濯機を用いて人肌温度の水 (25.0 ppm の硬度、Ca:Mg の 3:1 の摩耗比) 中で 29/L

(92)

(91)

の濃度で、40℃で 10 または 20 分間洗濯することにより測定した。洗濯後、各標本を冷水でリシスし、風乾した。次いで、各標本の反射率 (Rf) をその洗濯していない試み (Ri) 及び標本の予め汚染した試み (Ru) と比較した。測定値から、下記の式から汚れ除去率を計算した。

$$\text{汚れ除去率(%)} = 100 \times (Rf - Ri) / (Ru - Ri)$$

結果を下記の第 2 表に示した。なお、洗濯の前後の洗濯水の測定 pH も併記し、更に、商品名 PERSIL Automatic としてユニリバー (Unilever) 社から英国で 1983 年春入手した粒状自動強力洗浄用組成物及び商品名 WISK としてやはりユニリバー社からフランスで 1983 年春入手した液体強力洗浄用組成物各々を 6.9/L 用いた比較例洗濯 C61 及び C62 も併記した。

指針として、実施例 54 ~ 59 は各々 23 ppm のベルオキシ酸 avox の avox 濃度を与えた。

第 10 表

実施例 比較例	pH		汚れ除去率(%)	
	初め	終り	10 分	20 分
54	8.5	7.2	61	67
55	8.5	7.0	59	63
56	8.4	7.2	66	73
57	8.5	7.1	67	72
58	8.7	7.1	61	66
59	8.8	7.4	68	74
C60	9.3	9.2	49	52
C61	10.3	10.0	56	63
C62	8.5	8.5	56	62

第 10 表から、ビルダー不添加処方を用いたときでさえ全ての本発明組成物は試験において、直接粗成物 C60 より相当良好な性能を示し、かつ全てが 2 種の市販製品 C61 及び 62 と比べて、これらが本発明粗成物の場合の濃度の 3 倍で使用されていたにもかかわらず、匹敵するかまたは実質的に改善されていたことが分る。

実施例 63 及び 比較例 64 及び 65

本実施例において、過酸化水素/ベルオキシ酸

(93)

(94)

発生剤の抗微生物活性を立証する。実施例は 5 重
井／重井の EBA、2 重井／重井の過酸化水素
及び 1.3 重井／重井の SYNPERONIC (銘柄
NP 13) の商標の下で供られるノニルフェノール
エトキシレートを含有し、残部が脱イオン水で
あるマイクロエマルジョンを用いた。比較例 6.4
において、過酸化水素を省いた以外は全く同一の
エマルジョンを用い、また比較例 6.5 において、
単純 2 重過酸化水素溶液を用いた。

各試験において、下に掲げた標準マクロエマル
ジョンの 1 種を用いた溶液を $10^6 \sim 10^7$ mfu ml^{-1}
の初期濃度を与えるよう液体殺菌剤中に配合した。
微生物

E_c Escherichia coli NCTC 8196 (獣便微
生物)
P_a Pseudomonas aeruginosa ATCC 15442
(尿管病原菌)
S_a Staphylococcus aureus ATCC 6538
(皮膚微生物)
S_f Streptococcus faecalis ATCC 10541
(獣便微生物)
(95)

のためには採取しなかつた。各試料を中和し
(H_2O_2 が存在する場合は 0.025% のカタラーゼ及
び / または EBA が存在する場合は 3% のノニオ
ン性界面活性剤 TWEEN を使用した) 、微生物の
残留数を、試料を寒天板上 37°C で 48 時間培養
することにより決定した。

微生物の残留及び初期数を比較し、生存微生物
の 99.99% の減少を達成するのに必要な接触時間
を下記の第 1 表に掲げた。K は 99.99% の殺生
率が 5 分未満で達成されたことを示し、B_s は B_s
について 1.5 分未満で達成されたことを示す。他
に記載した時間は所望の殺生率が達成されたこと
を示す最初の測定であり、実際の時間はそれと前
の接触時間との間の時間である。NA は 24 時間
経過しても所望の殺生率が得られなかつたことを
示し、— は試験を行なかつたことを示す。

Ca Candida albicans ATCC 10231

(腺病原菌)

Bs Bacillus subtilis NCTC 10452

(孢子形成体)

下に掲げたように、5 種の異なる治療法を用いた。
A ~ C において、殺菌剤を漸増的希釈形態で
用い、また D 及び E において、有機物汚染の効果
を模倣した。

治療法

A 殺菌剤： 純粹 × 0.9
B 殺菌剤： 純粹 × 0.5
C 殺菌剤： 純粹 × 0.1
D 殺菌剤： 純粹 × 0.25 ; 2.5% (重井 / 重
井) の酵素抽出物存在
E 殺菌剤： 純粹 × 0.1 ; 4.0% (重井 / 重
井) の酵素抽出物存在。

全ての試験は実験室周囲温度 (約 20 ~ 25°C)
で行なつた。簡便的 K、すなわち、5, 10, 30
分及び 1, 2, 4, 7, 18 及び 24 時間後に 1 ml ず
つの試料を抜出した。5 及び 10 分の試料は B_s
(96)

微生物	治療法	第 1 表		
		Ex 63	C64	C65
E _c	A	K	2 hr	10 min
	B	K	—	30 min
	C	K	—	—
	D	K	—	30 min
	E	K	—	—
P _a	A	K	30 min	5 min
	B	K	—	NA
	C	K	—	—
	D	10 min	—	NA
	E	30 min	—	—
S _a	A	K	7 hr	10 min
	B	K	—	NA
	C	K	—	—
	D	2 hr	—	NA
	E	4 hr	—	—
S _f	A	K	18 hr	30 min
	B	K	—	1 hr
	C	K	—	—
	D	1 hr	—	30 min
	E	12 hr	—	—
Ca	A	K	NA	2 hr
	B	K	—	7 hr
	C	2 hr	—	—
	D	2 hr	—	4 hr
	E	4 hr	—	24 hr
Bs	A	K	NA	24 hr
	B	K	—	NA
	C	4 hr	—	—
	D	7 hr	—	NA
	E	24 hr	—	—

自 ~~本件に付する~~ ~~立文書に付する~~ 発 手続補正書

昭和59年5月15日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

特願昭59-第74830号

2. 発明の名称

過酸素化合物の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

住所(居所) イギリス国 ロンドン市、ゲティュー・アーヴ・オービー・イー、ハーパースケア14番、ハーパーハウス内
氏名(名称) インテロックス・ケミカルズ・リミテッド

4. 代理人

居所 東京都中央区日本橋兜町12番1号 太洋ビル

氏名(5792) 井理士 秋沢 政光



5. 補正命令の日付 昭和 年 月 日(発送)

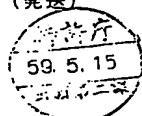
6. 補正により増加する発明の数

方 し

59.5.15

7. 補正の対象

明細書



8. 補正の内容 別紙の通り 手書き明細書の747-3項(内容未変更)

代理人 井理士 秋沢 政光
他1名

(99)

DELPHION

No active trail

Select CR

Search Examples

RESEARCH

PRODUCTS

INSIDE DELPHION

Log Out Work Files Saved Searches

My Account

Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwent Help

The Delphion Integrated View: INPADOC RecordBuy Now: PDF | [More choices...](#)Tools: Add to Work File: [Create new Work File](#) [Add](#)View: Jump to: [Top](#) [Email this to a friend](#)? Title: **JP59205357A2:****KASANSOKAGOBUTSUNOSEIZOHOHO MANUFACTURE OF PEROXYGEN COMPOUND**[High Resolution](#)? Country: **JP Japan**? Kind: **A2 Document Laid open to Public inspection !**? Inventor: **UIRIAMU RONARUDO SANDAASON;**? Assignee: **INTEROTSUKUSU CHEM LTD**
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)? Published / Filed: **1984-11-20 / 1984-04-13**? Application Number: **JP1984000074830**? IPC Code: **C07C 179/18; A01N 37/16; C07C 178/00; C11D 7/54;**? ECLA Code: **None**? Priority Number: **1983-04-14 GB1983000010081
1983-10-26 GB1983000028655**? INPADOC Legal Status: **None** [Buy Now: Family Legal Status Report](#)? Designated Country: **AT BE DE FR GB IT LU NL SE**

? Family:

Buy PDF	Publication	Pub. Date	Filed	Title
<input checked="" type="checkbox"/>	YU0068184A	1988-04-30	1984-04-13	PROCESS FOR OBTAINING PEROXI ACIDS
<input type="checkbox"/>	US4541944	1985-09-17	1984-04-09	Compositions and processes employing activators for the generation of peroxyacids
<input checked="" type="checkbox"/>	JP59205357A2	1984-11-20	1984-04-13	KASANSOKAGOBUTSUNOSEIZOHOHO
	GB8328655A0	1983-11-30		
	GB8310081A0	1983-05-18		
<input checked="" type="checkbox"/>	ES8605571A1	1986-09-01	1984-04-13	UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION LIQUIDA QUE CONTIENE UN GENERADOR SE

				POROXIACIDO Y PEROXIDO DE HIDROGENO O UN ADICTO DEL MISMO.
<input checked="" type="checkbox"/>	ES8604638A1	1986-07-01	1985-07-01	UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE GEM-DIESTERES GENE-RADORES DE PEROXIACIDOS
<input checked="" type="checkbox"/>	ES0544775A5	1986-02-28	1985-07-01	UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE GEM-DIESTERES GENE-RADORES DE PEROXIACIDOS
<input checked="" type="checkbox"/>	ES0544775A1	1986-02-01	1985-07-01	UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE GEM-DIESTERES GENE-RADORES DE PEROXIACIDOS
<input checked="" type="checkbox"/>	ES0531633A5	1986-04-16	1984-04-13	UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION LIQUIDA QUE CONTIENE UN GENERADOR SE POROXIACIDO Y PEROXIDO DE HIDROGENO O UN ADICTO DEL MISMO.
<input checked="" type="checkbox"/>	ES0531633A1	1986-03-16	1984-04-13	UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION LIQUIDA QUE CONTIENE UN GENERADOR SE POROXIACIDO Y PEROXIDO DE HIDROGENO O UN ADICTO DEL MISMO.
<input checked="" type="checkbox"/>	EP0125781B1	1987-08-12	1984-04-09	Peroxygen compounds
<input checked="" type="checkbox"/>	EP0125781A1	1984-11-21	1984-04-09	Peroxygen compounds
	DE3465334C0	1987-09-17	1984-04-09	PEROXYGEN COMPOUNDS
<input checked="" type="checkbox"/>	CA1214607A1	1986-12-02	1984-04-16	PEROXYGEN COMPOUND COMPOSITIONS
<input checked="" type="checkbox"/>	BR8401735A	1984-11-20	1984-04-13	PROCESSO PARA A GERACAO DE UMA ESPECIE DE PEROXIACIDO, COMPOSICAO E PROCESSO DE LAVAGEM
<input checked="" type="checkbox"/>	AT0028895E	1987-08-15	1984-04-09	PEROXYD-ZUSAMMENSETZUNGEN.
17 family members shown above				

Other [CHEMABS 102\(08\)064010K](#)

Abstract Info:



Nominate this for the Gallery...



THOMSON

Copyright © 1997-2005 The Thomson Corporation

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) | [Help](#)